

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-004901

(43)Date of publication of application : 09.01.1990

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

B22F 9/04

H01F 1/06

(21)Application number : 63-159758

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 28.06.1988

(72)Inventor : TAKESHITA TAKUO
NAKAYAMA RYOJI
OGAWA TAMOTSU

(30)Priority

Priority number : 36223834
363 4630

Priority date : 22.09.1987
29.02.1988

Priority country : JP
JP

(54) MANUFACTURE OF RARE EARTH ELEMENT-FE-B SERIES ALLOY MAGNET POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture rare earth element-Fe-B series alloy magnet powder having excellent magnetic characteristic at high yield by occluding H₂ into the alloy containing rare earth element, Fe and B as the main components and successively cooling after executing H₂ removing treatment under specific condition.

CONSTITUTION: An ingot or powder of the alloy having the rare earth element containing Y, and Fe and B as the main components is held at 500-1,000°C under atmosphere of H₂ gas or mixed gas of H₂ gas and inert gas, if necessary after homogenizing treatment at 600-1,200°C, to occlude H₂. Then, it is desirable to execute H₂ occlusion under pressure or partial pressure of H₂ gas at 10-760Torr. Successively, the H₂ removing treatment in the H₂ storage alloy is executed at 500-1,000°C under vacuum or the inert gas atmosphere up to $\leq 1 \times 10^{-1}$ Torr the pressure or the partial pressure of H₂ gas. Then, if necessary after executing the heat treatment to the alloy at 300-1,000°C, it is cooled. By this method, the rare earth element-Fe-B alloy magnet powder having excellent magnetic characteristic and being suitable to use to a bonded magnet is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-4901

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月9日

B 22 F 1/00
9/04
H 01 F 1/06

B 7511-4K
E 7511-4K

7354-5E H 01 F 1/06

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 32 頁)

⑮ 発明の名称 希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法

⑯ 特 願 昭63-159758

⑰ 出 願 昭63(1988)6月28日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)9月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-238341

㉑ 昭63(1988)2月29日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭63-46309

㉔ 発 明 者 武 下 拓 夫 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

㉕ 発 明 者 中 山 亮 治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

㉖ 発 明 者 小 川 保 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

㉗ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉘ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

希土類・Fe-B系合金磁石粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) Yを含む希土類元素(以下Rで示す)とFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、

H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度:500~1000℃に保持して上記合金のインゴットまたは粉末にH₂を吸蔵させた後、

H₂ガス圧力:1×10⁻¹Torr以下の真空雰囲気またはH₂ガス分圧:1×10⁻¹Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000℃で脱H₂処理し、

ついで冷却することを特徴とする希土類・Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

(2) 上記脱H₂処理したのち、温度:500~1000℃で熱処理し、

ついで冷却することを特徴とする請求項1記載の希土類・Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

(3) RとFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、温度:500~1200℃に保持して均質化処理を行ない、上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末を作成し、

上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末をH₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度:500~1000℃に保持してH₂を吸蔵させた後、

H₂ガス圧力:1×10⁻¹Torr以下の真空雰囲気またはH₂ガス分圧:1×10⁻¹Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000℃で脱H₂処理し、

ついで冷却することを特徴とする希土類・Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

(4) 上記脱H₂処理したのち、温度:500~1000℃で熱処理し、

ついで冷却することを特徴とする請求項3記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(5) 上記 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中の H_2 ガス圧力または H_2 ガス分圧は、10~760Torrであることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(6) 上記RとFeとBを主成分とする合金の組成が原子百分率で $R_X(Fe, B)_{100-X}$ において、 $12 \leq X \leq 15$ の場合は、上記RとFeとBを主成分とする合金の均質化処理インゴットを用いることを、
を特徴とする請求項3、4または5記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、すぐれた磁気特性を有する希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法に関するものである。

- 3 -

久磁石または粉末を種々の機械的粉砕法や、 H_2 化・脱 H_2 化による崩壊粉砕法を用いて平均粒度：数 μm 〜数100 μm の粉末を得る方法（例えば特開昭60-257107号公報、特開昭62-23903号公報参照）。

(b) 上記(a)の方法で得られた磁石粉末を、さらに磁気特性の保磁力を向上させるために、翌とりの熱処理を行ったり、600℃〜1100℃に加熱して集合粉末とする方法（例えば特開昭61-285602号公報、特開昭61-179801号公報、特開昭61-214603号公報参照）。

(c) 溶融状態の上記合金を液体急冷法やアトマイズ法等により上記合金の粉末を製造し、磁気特性の保磁力を向上させるために必要に応じて熱処理を行って、平均粒度：数 μm 〜数100 μm の粉末を得る方法（例えば、特開昭60-17905号公報、特開昭60-207302号公報参照）、
が知られている。

上記従来の技術(a)、(b)の製造法によって得られた磁石粉末の組織は、主相である $R_2Fe_{14}B$

(従来の技術)

一般に、 γ を含む希土類元素（以下、Rで示す）とFeとBを主成分とするR・Fe・B系合金磁石粉末は、R・Fe・B系合金がすぐれた磁気特性を示す永久磁石材料として注目されてから、主にボンド磁石用磁石粉末として開発されている。ボンド磁石は、含有される磁石粉末と同程度の焼結磁石等と比べて磁気特性では劣るにもかかわらず、物理的強度にすぐれ、かつ形状の自由度が高い等の理由から、近年その利用範囲を急速に広げつつある。このボンド磁石は、磁石粉末と有機バインダー、金属バインダー等とを結合してなるもので、その磁石粉末の磁気特性によってボンド磁石の磁気特性が左右される。

上記合金磁石粉末では、その磁気特性が上記合金磁石粉末の組織に大きく依存しており、上記合金のすぐれた磁気特性を生かせるような組織を有する磁石粉末の研究が行われていた。

従来のR・Fe・B系合金磁石粉末の製造法は、
(a) 上記R・Fe・B系合金のインゴット、永

- 4 -

金属間化合物相（以下、 $R_2Fe_{14}B$ 相という）、R・rich相、およびB・rich相から形成されている。上記従来の技術(a)の製造法によって、組織変化はなく、その磁石粉末は、上記R・Fe・B系合金のインゴット、永久磁石または粉末が、粉砕された組織である。また、上記従来の技術(b)の製造法によって得られた磁石粉末の組織には、主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の周囲にR・rich相が形成される。

上記従来の技術(c)の製造法は、液体急冷法の場合、溶融状態からの急冷凝固によりアモルファス相とし、熱処理により主相を結晶化させた微結晶組織を得る方法であり、主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の周囲にアモルファス相が存在する形になる。アトマイズ法は、溶融状態から直接主相： $R_2Fe_{14}B$ 相とその周囲にR・rich相が形成された組織を得る方法である。

すぐれた磁気特性を有するR・Fe・B系合金磁石粉末は、その粉末の組織が以下の(1)〜(4)であればよいと考えられている。

- 5 -

- 2 -

- 6 -

ELSI AVAILABLE COPY

(1) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径が $0.0\mu m$ 以下、併ししくは $0.8\mu m$ 以下であること、

(2) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶粒内、結晶粒界部に逆磁区発生時の核となる不純物や欠がないこと、

(3) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶粒界部にR-rich相またはアモルファス相が存在し、上記主相の結晶粒がR-rich相またはアモルファス相で囲まれていること、

(4) 磁石粉末の個々の $R_2Fe_{14}B$ 相において、結晶磁気異方性の磁化容易軸が揃っており、磁石粉末が磁気的異方性を有すること、である。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、上記従来の技術(a)の製造法により得られた磁石粉末は、主相： $R_2Fe_{14}B$ 相が粒内破壊により粉砕され、かつ粉砕時の湿や粉砕時に生成する酸化物、水酸化物等の不純物のために、磁石粉末の組織が上記に示した磁気特性を十分に生かすのに望ましい組織にはならず、 $0.5\sim 8.0kOe$ 程度の固有保磁力(以下、保磁力で示す)

- 7 -

得るには歩留りが悪く、生産性が低いという欠点があった。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者等は、 $R-Fe-B$ 系合金磁石粉末としてすぐれた磁気特性を有し、かつ原料合金から歩留りよく製造され、さらにボンド磁石用磁石粉末として使用した場合にも、そのボンド磁石がすぐれた磁気特性を示す、 $R-Fe-B$ 系合金磁石粉末の製造法を開発すべく研究を行った結果、

- (i) $R-Fe-B$ 系合金のインゴット、
- (ii) $R-Fe-B$ 系合金のインゴットを粉砕して得られた粉末、または従来のCa還元法散法等により得られた $R-Fe-B$ 系合金粉末(以下、粉末という)、
- (iii) 温度： $500\sim 1200^\circ C$ に保持して均質化処理を行なった上記 $R-Fe-B$ 系合金のインゴット(以下、均質化処理インゴットという)、
- (iv) 上記均質化処理インゴットを粉砕して得られた粉末または温度： $500\sim 1200^\circ C$ に保持して均

しか得られなかった。さらに、上記従来の技術(b)の製造法により得られた磁石粉末は、粒内破壊した主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の周囲にR-rich相が形成され、磁石粉末の至も亜相されるために $5\sim 18kOe$ 程度の高保磁力を示すが、これらをボンド磁石用の磁石粉末として、使用した場合、成形圧力の増加と共にボンド磁石の保磁力が低下し、腐蝕化性も悪く、例えば配向磁場中で、 $5Ton/cm^2$ の圧力成形したボンド磁石は、保磁力が $5kOe$ 以下となり、磁石粉末の磁気特性が得られないという欠点があった。また、上記従来の技術(c)の製造法により得られた磁石粉末は、主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の各結晶粒の結晶方向が任意であり、粉末の磁気特性は等方性である。このため、 $8\sim 15kOe$ 程度の高保磁力を示し、またボンド磁石用磁石粉末として使用した場合、そのボンド磁石も $8\sim 15kOe$ 程度の高保磁力を示すが、番磁磁場を $35kOe$ 以上も必要とするため、実用的には用途が制限される。さらに、液体急冷法やアトマイズ法は、原料合金から安定した特性の磁石粉末を

- 8 -

質化処理を行なった上記(ii)の $R-Fe-B$ 系合金の粉末(以下、均質化処理粉末という)、を、

H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度： $500\sim 1000^\circ C$ に保持して上記合金のインゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末に H_2 を吸蔵させ、その温度範囲で脱 H_2 処理し、

ついで冷却または一定温度保持の熱処理することによって得られた $R-Fe-B$ 系合金磁石粉末は、少なくとも $5kOe$ 以上の高保磁力を有すると共に磁気異方性を有し、この $R-Fe-B$ 系合金磁石粉末をボンド磁石用磁石粉末として製造したボンド磁石も、少なくとも $5kOe$ 以上の高保磁力と磁気異方性を示すという知見を得たのである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、

① H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中において、温度： $500\sim 1000^\circ C$ に保持して上記合金のインゴット、粉末、均質

化処理インゴットまたは均質化処理粉末に H_2 を吸蔵させ、

② H_2 ガス圧力: 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度: $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で脱 H_2 処理し、

③ ついで冷却するか、温度: $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ で処理後冷却する R・Fe・B 系合金磁石粉末の製造法に特徴を有するものである。

上記 R・Fe・B 系合金磁石粉末の製造法について、限定理由も含めて、さらに詳細に説明する。

原料である上記 R・Fe・B 系合金は、インゴット、粉末であるが、インゴットとして用いるよりも均質化処理インゴットとして用いる方が、さらに粉末として用いるよりも均質化処理粉末として用いる方が、この発明の製造法で得られた R・Fe・B 系合金磁石粉末の磁気特性は、一層向上する。

その理由は、製造して得られた R・Fe・B 系合金インゴット、上記製造インゴットを粉砕した

- 11 -

の粉砕工程を付加する必要もなく、上記粉砕工程による磁石粉末の酸化を心配する必要はない。

特に、R・Fe・B 系合金の組成が主相: $R_2 Fe_{14} B$ 相の組成付近、つまり、原子百分率で $R_X (Fe, B)_{100-X}$ において、 $12 \leq X \leq 15$ で表される組成の合金については、均質化処理インゴットを原料として用いる方が好ましい。

しかしながら、原子百分率で $R_X (Fe, B)_{100-X}$ において、 $X < 12$ または $X > 15$ で表される組成の合金については、合金の組成によっては、インゴットまたは均質化処理インゴットを原料とするよりも、粉末または均質化処理粉末を原料として用いた方が磁気特性が向上することもある。相対的には、R 成分および B 成分が少ない組成では原料の合金形状はインゴットがよく、R 成分および B 成分が多い組成では原料の合金形状は粉末がよい傾向にある。

上記均質化処理温度は、 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ (好ましくは、 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$) の範囲内である。均質化処理温度が 800°C より低いと均質化処理に長時間を

粉末または、従来の Ca 還元法等により得られた R・Fe・B 系合金粉末の金属組織は、主として主相: $R_2 Fe_{14} B$ 相および Nd-rich 相から構成されているが、上記 $R_2 Fe_{14} B$ 相中には、 α -Fe 相、 $Nd_2 Fe_{17}$ 相などの非平衡組織が析出していることが多く、上記非平衡組織の存在するインゴットまたは粉末を原料とするよりも、均質化処理を施して上記非平衡組織を可及的に消滅せしめ、實質的に主相: $R_2 Fe_{14} B$ 相および Nd-rich 相からなる均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末を原料として用いる方が、得られた R・Fe・B 系合金磁石粉末の磁気特性は大幅に向上するのである。

上記合金のインゴットまたは均質化処理インゴットを原料として用いると、粉末または均質化処理粉末を原料として用いるよりも酸化による磁気特性低下を抑えることができる。さらに、原料として上記合金のインゴットまたは均質化処理インゴットを原料としても、 H_2 化による腐蝕(以下、 H_2 化腐蝕物という)が起こるので、後

- 12 -

張するために、工業的生産性が悪く、一方、 1200°C を越えると上記インゴットまたは粉末が溶融するので好ましくない。

上記①の工程の雰囲気は、 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中において、 H_2 ガス圧力または H_2 ガス分圧が、少なくとも 10^{-1} Torr以上となるような条件で行うことが好ましい。上記雰囲気として H_2 ガスまたは H_2 ガスを含む不活性ガスを選定した理由は、単なる蒸とりや酸化防止または H_2 化腐蝕物の製造のためだけではなく、原料となる上記 R・Fe・B 系合金のインゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末に組織変化をもたらし、この発明の製造法で得られた磁石粉末が R・Fe・B 系合金のすぐれた磁気特性を有する再結晶集合組織とすることができるためである(この再結晶集合組織については後で説明する)。他の不活性ガスのみ、あるいは真空中で上記①の保持を行っても、この再結晶集合組織を得ることができない。上記 H_2 ガス圧力または H_2 ガス分圧が 10^{-1} Torr 米

- 13 -

- 4 -

- 14 -

BEST AVAILABLE COPY

炭では、原料である上記 R・Fe・B 系合金インゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末が十分に組織変化するまで H_2 が吸蔵されないのが好ましくない。

また、上記 H_2 ガス圧力または H_2 ガス分圧が 780 Torr より高い、すなわち大気圧よりも加圧状態では脱 H_2 処理に長時間を要するために工業的ではない。

上記「温度:500~1000℃に保持し」とは、上記温度:500~1000℃の範囲内の一定温度に保持するだけでなく、上記温度範囲内で昇温変化または降温変化させてもよい。上記昇温変化または降温変化は、直線的に昇温または降温変化させてもよいが、曲線的な昇温または降温変化させてもよい。さらに、上記温度:500~1000℃の範囲内で、昇温、一定温度保持、降温の任意の組合せからなる温度変化をさせてもよい。

窒素から上記温度:500~1000℃に加熱する途中の雰囲気は、必ずしも H_2 ガスでなくてもよく、他の Ar 等の不活性ガス、あるいは真空中でもよい。

- 15 -

範囲内で直線的または曲線的に昇温変化または降温変化させてもよく、さらに、上記温度:500~1000℃の範囲内で、昇温、一定温度保持、降温の任意の組合せからなる温度変化をさせてもよい。上記②の脱 H_2 処理温度は、650℃未満では、 H_2 ガス圧力または分圧を 1×10^{-5} Torr 以下にしても磁石粉末に H_2 が残留し、高保磁力が得られないのが好ましくなく、1000℃を越えると H_2 化前焼物または粉末が互いに溶着してしまう上に、再結晶粒が粒成長をおこし、保磁力が低下してしまう。さらに、この②の工程の脱 H_2 処理は、上記合金磁石粉末のほぼ完全な脱 H_2 化を目的とするもので、 H_2 ガス圧力または分圧が 1×10^{-1} Torr よりも高いと脱 H_2 化が不充分となり、高保磁力が得られない。

上記①の工程と②の工程の温度範囲は同一であるが、必ずしも H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で保持した温度をそのまま保持して脱 H_2 化しなくてもよく、例えば、 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの

が、好ましくは水素ガスがよい。上記温度:500~1000℃に保持するときは、 H_2 ガスは必須である。また、温度:500~1000℃の保持温度、保持時間および H_2 ガス圧力を調節することにより、得られる磁石粉末の保磁力と磁気異方性を制御することができる。 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中の保持温度が 500℃より低いと、上記合金磁石粉末の組織変化が充分に得られず、1000℃より高いと H_2 化前焼物または粉末が互いに溶着してしまう上に、組織変化が進行して再結晶粒が粒成長をおこし、保磁力が低下してしまう。

上記①の工程の終了後、 H_2 ガス圧力: 1×10^{-1} Torr 以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-1} Torr 以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000℃で上記②の脱 H_2 処理する。この②の工程で、磁石粉末に H_2 が残留すると高保磁力が得られない。この脱 H_2 処理のパターンは、上記①の工程と同様に上記温度:500~1000℃の範囲内の一定温度に保持するだけでなく、上記温度

- 16 -

混合雰囲気中で保持した温度からさらに昇温および降温して脱 H_2 化してもよいが、得られる磁石粉末に再結晶粒の粒成長が抑制され、高い保磁力を有する再結晶集合組織になるためには、 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で保持した温度で脱 H_2 化を行うことが好ましい。

なお、上記①、②の工程終了後、繰り返し上記①、②の工程を行ってもよい。

このように磁石粉末のほぼ完全な脱 H_2 化した後、上記③の工程で、Ar 等の不活性ガスにより冷却するか、または冷却途中で真空中または不活性ガス中で一定温度に保持して熱処理する。この熱処理は、上記①、②の工程を経て得られる磁石粉末の保磁力の向上を目的とするもので、必要に応じて行う。上記熱処理温度は、300~1000℃、好ましくは 550~700℃の温度範囲である。かかる熱処理は、上記不活性ガスにより露湿まで冷却した後、再度加熱して真空中または不活性ガス中で行ってもよく、1回だけでなく、2回以上行っ

- 17 -

- 5 -

- 18 -

でもよい。上記脱 H_2 化した後および熱処理後の冷却はできるだけ速い方が望ましい。

なお、この発明のR・Fe・B系合金磁石粉末のFeの一部をM(Mは、Co、Ni、V、Nb、Ta、Cu、Cr、Mn、Mo、W、Ti、Al、Ga、In、Zr、Hf)の1種または2種以上の少量で置換してもよい。また、Bの一部をA(Aは、N、P、S、F、Si、C、Ge、Sn、Zn、Sb、Bi)の1種または2種以上の少量で置換してもよい。

第1・A図から第1・D図は、この発明のR・Fe・B系合金磁石粉末の代表的な製造処理パターンを示す。

第1・A図は、温度：500～1000℃の範囲内の一定温度に保持し、上記一定温度に保持しつつ、雰囲気をも H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気から、 H_2 ガス圧力： 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧： 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで脱 H_2 処理し、ついで冷却する製造処理パターンを

示している。

第1・B図は、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気において、温度：500～1000℃の範囲内を昇温させ、ついで H_2 ガス圧力： 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧： 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃の範囲内で脱 H_2 処理させて脱 H_2 処理し、ついで冷却する製造処理パターンを示している。

第1・C図は、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気において、温度：500～1000℃の範囲内にて、昇温および一定温度保持し、ついで H_2 ガス圧力： 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧： 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃の範囲内にてさらに昇温、一定温度保持および降温の温度変化を施して脱 H_2 処理し、さらに一定温度保持の熱処理を施して、冷却する製造処理パターンを示している。

第1・D図は、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガス

- 19 -

と不活性ガスの混合雰囲気において温度：500～1000℃の範囲内にて、昇温、一定温度保持および降温の温度変化を施し、ついで H_2 ガス圧力： 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧： 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃の範囲内にてさらに昇温、一定温度保持および降温の温度変化を施して脱 H_2 処理した後、一度室温に急冷して、さらに昇温、一定温度保持の熱処理を施して、冷却する製造処理パターンを示している。

上記第1・A図から第1・D図の製造処理パターンは、この発明のR・Fe・B系合金磁石粉末の製造処理パターンの代表的な例示に過ぎず、この発明は、上記第1・A図から第1・D図に示される製造処理パターンに限定されるものではない。

上記製造処理パターンにより処理すると、R・Fe・B系合金のインゴット、粉末、均質化処理インゴット、または均質化処理粉末は、第2図(a)～(c)に示される組織変化を経てこの発明

- 20 -

の $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶集合組織を有するR・Fe・B系合金磁石粉末となる。例として、上記合金の粉末をこの発明の製造法で処理する場合について説明する。

第2図(a)は、上記合金のインゴットを機械的に粉砕して得られた粉末の1個の粉末粒子の組織図である。上記粉末粒子の組織は、上記合金のインゴットの組織を維持したもので、上記第2図(a)に示されているように $R_2Fe_{14}B$ 相1およびR-rich相2から構成されている。

上記第2図(a)に示される組織を有する粉末を、この発明の製造法によって処理すると、第2図(b)に示されるように、 $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'が発生し始め、上記処理完了後は、第2図(c)で示される $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'の集合組織となるのである。ここで、上記第2図(c)で示される粉末粒子の組織を再結晶集合組織と呼ぶ理由は、第2図(a)に示される $R_2Fe_{14}B$ 相1が相変態後、再結晶をおこしても、上記再結晶粒1'は完全にランダムな結晶方位の結晶粒の配置では

- 21 -

- 6 -

- 22 -

なく、一定の方位をもった組織であると考えられるためである。第2図(c)において、R-rich相2は、 $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'の一部の粒界部に存在しているが、好ましい合金組成では、R-rich相2はほとんど存在しないか、他の相の場合もある。

以上、理想的な製造状態で得られた第2図(a)に示されるインゴットまたは粉末を、この発明の製造法により処理することにより第2図(b)の過程を経て第2図(c)の再結晶集合組織が得られることを組織図を用いて説明したが、工場の製造工程においてR-Fe-B系合金を溶解し、鋳造して得られたインゴットまたは粉末の組織は、製造工程における条件制御が不十分なため第2図(a)のような完全に $R_2Fe_{14}B$ 相およびR-rich相からなる2相平衡組織となることは希であり、大部分のインゴットまたは粉末の組織は、偏析が生じたり、 $R_2Fe_{14}B$ 相中に $\alpha-Fe$ 相、 R_2Fe_{17} 相等の非平衡相も析出している。これら非平衡組織を第2-1図(a)に示す。第

2-1図(a)において、3は $\alpha-Fe$ 相、4は R_2Fe_{17} 相であり、その他は第2図(a)と同じであるから説明を省略する。

上記第2-1図(a)に示される非平衡相を有するインゴットまたは粉末を、そのままこの発明の製造法によって処理すると、得られた合金磁石粉末の磁気特性は低下する。したがって、第2-1図(a)に示される非平衡相を有するインゴットまたは粉末は、均質化処理することにより上記 $\alpha-Fe$ 相、 R_2Fe_{17} 相等を拡散して可反的に消失せしめ、第2-1図(b)に示されるように実質的に $R_2Fe_{14}B$ 相とR-rich相の2相のみからなる組織に変態せしめたのち、この発明の製造法によって処理すると第2-1図(c)に示されるように $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'が発生し始め、上記処理終了後は第2-1図(d)に示されるように $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'の集合組織となるのである。

上記第2-1図(c)→第2-1図(d)の工程は、上記第2図(b)→第2図(c)の工程と全く同じで

- 23 -

ある。

この発明の製造法により得られた磁石粉末がすぐれた磁気特性を有するのは、

(1) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒の結晶粒径が単磁区粒径となり得る0.5 μm に近い0.05~3 μm であり、しかも再結晶粒のためにその粒内、粒界部に不純物や空がなく、また

(2) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒の一部の粒界部にR-rich相があっても、個々の主相がR-rich相で囲まれていない、すなわち粒界相が存在しない粒界部があっても、再結晶粒が単磁区粒子に近い、ために大きな保磁力をもつからである。

さらに、この発明の製造法において、好ましい製造条件のもとで得られたR-Fe-B系合金磁石粉末が磁気異方性を示すのは、上記磁石粉末の再結晶集合組織が、完全にランダムな結晶方位の結晶粒の配置ではなく、一定の方位をもった組織であるため、個々の $R_2Fe_{14}B$ 相において、結晶磁気異方性の磁化容易軸も一定の方位をもって

- 25 -

- 24 -

いるためと考えられる。

〔実施例〕

つぎに、この発明を実施例にもとづいて具体的に説明する。

実施例 1

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、鋳造してNd-Fe-B系の原子数組成でNd_{16.0}Fe_{70.9}B_{8.1}を主成分とする希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは主相のNd₂Fe₁₄B相が粒径約150 μm の結晶粒であった。このインゴットをArガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粗粉砕し、さらに振動ボールミルにて微粉砕して、平均粒径：3.8 μm のNd-Fe-B系合金微粉末とし、この微粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、真空度：1.0 $\times 10^{-5}$ Torrの真空中に排気後、1atmのH₂ガスを炉内に流入して、そのH₂ガス圧力を維持しつつ室温から810℃まで昇温し、810℃で5時間保持の条件で、1atmのH₂ガス雰囲気中で処理した後、810℃で排気を1時間行ってH₂ガス圧力：

- 26 -

1.0×10^{-5} Torrの真空度にして、炉内に1 atmまでのArガスを流入して微粉末を急冷した。この実施例1の製造処理パターンを第3図に示す。上記第3図に示される条件で処理した後、微粉末は凝集している、この凝集した微粉末を乳鉢で解きほぐし、平均粒度:8.2 μ mのNd・Fe・B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末の磁気特性を振動試料磁選装置で測定した結果を第1表に示す。さらに、第4図(A)に上記磁石粉末を走査電子顕微鏡を用いて組織観察を行った結果得られた金属組織写真を示し、上記第4図(A)の金属組織写真を複写した結果得られた組織図を第4図(B)に示す。

組成分析の結果、第4図(B)において、aは主相であるNd₂Fe₁₄B相であり、その一部粒界部にはbのNd・rich相が存在することがわかった。上記第4図(A)の走査電子顕微鏡による金属組織写真から、粉末粒子内にNd₂Fe₁₄B相が0.2~1.0 μ mの再結晶粒となっており、この発明の製造法により得られた磁石粉末の組織は、再

結品集合組織であることがわかる。

上記磁石粉末を、4.6重量%のビスマレイミドトリアジン樹脂と混合し、15K0eの磁場中、5 Ton/cm²の圧力で圧縮成形し、温度:180℃、6時間保持の条件で上記樹脂を硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性も第1表に示す。

比較例 1

上記実施例1で得られた平均粒度:8.8 μ mのNd・Fe・B系合金微粉末を通量ボードに注いで熱処理炉に入れ、 1.0×10^{-5} Torrの真空に排気した後、1 atmのArガスを炉内に流入して、そのArガス圧力を維持しつつ室温から810℃まで昇温し、810℃で5時間、1 atmのArガス雰囲気中で処理した後、810℃で排気を1時間行なって真空度: 1.0×10^{-5} Torrにして、炉内に1 atmまでのArガスを流入して微粉末を急冷した。この製造処理パターンを第3・1図に示す。上記急冷した微粉末は、凝集している、乳鉢で解きほぐし、平均粒度:6.5 μ mのNd・Fe・B系合金磁石粉末

- 27 -

- 28 -

種別	平均粒度 (μ m)	磁石粉末		ボンド磁石		最大エネルギー積 BH _{max} (MGOe)
		磁場15K0e のときの磁化 (MG)	保磁力 1Hc (KOe)	残留磁束密度 Br (KG)	保磁力 1Hc (KOe)	
実施例1	6.2	8.0	12.1	7.1	11.5	11.3
比較例1	6.5	9.0	7.3	4.1	2.2	1.3
比較例2	5.9	9.1	6.0	4.0	2.0	1.5
比較例3	8.8	9.6	2.0	2.5	0.4	-

表 1

を得た。上記磁石粉末の磁気特性を振動試料磁選装置で測定した結果を第1表に示す。さらに上記磁石粉末を4.6重量%のビスマレイミドトリアジン樹脂と混合し、上記実施例1と同一条件で圧縮成形し、硬化させ、ボンド磁石を作成し、得られたボンド磁石の磁気特性を測定して第1表に示した。

比較例 2

上記実施例1で得られた平均粒度:8.8 μ mのNd・Fe・B系合金微粉末を通量ボードに注いで熱処理炉内の温度を室温から810℃まで昇温し、真空度: 1.0×10^{-5} Torr、温度:810℃、6時間保持した後、炉内に1 atmまでのArガスを流入して冷却した。この製造処理パターンを第3・2図に示す。凝集した微粉末を乳鉢で解きほぐし、平均粒度:6.9 μ mのNd・Fe・B系合金磁石粉末を得た。上記磁石粉末を上記実施例1の磁石粉末と同様にして磁気特性を測定し、さらに、上記磁石粉末を用いて上記実施例1と同様にボンド

磁石を作成し、そのボンド磁石の磁気特性も測定し、それらの測定結果を第1表に示した。

比較例 3

上記実施例1でインゴットを微粉砕して得られた平均粒度:3.8 μ mのNd・Fe・B系合金微粉末を、そのまま比較例3の磁石粉末として用い、この磁石粉末の磁気特性を測定し、さらに上記磁石粉末を用いて実施例1と同様にボンド磁石を作成し、このボンド磁石の磁気特性も測定した。これらの測定結果も第1表に示す。

上記第1表から、この発明の製造法によりつくられたNd・Fe・B系磁石粉末は、すぐれた磁気特性を示し、さらに、この発明の製造法で得られたNd・Fe・B系磁石粉末は、ボンド磁石用磁石粉末として使用した場合にも、圧縮成形による保磁力の低下が抑えられて、そのボンド磁石がすぐれた磁気特性を示すことがわかる。

実施例 2

RとしてNdを用い、電子ビーム溶融炉で溶解して製造したNd・Fe・B系の原子数組

成でNd_{14.9}Fe_{77.0}B_{8.1}・Nd_{14.1}Fe_{80.4}B_{5.5}の成分組成を有する2種類の希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは、いずれも主相のNd₂Fe₁₄B相が粒度:50~150 μ mの結晶粒であった。これらインゴットをそれぞれArガス雰囲気中でジョークラッシャーを用いて、平均粒度:20 μ mに粉砕した。

また、R酸化物粉末としてNd₂O₃を用い、Fe・B合金粉末とNd₂O₃粉末と金属Ca粉末を混合し、加熱還元法により、Nd_{14.5}Fe_{78.5}B_{7.0}の成分組成を有するNd-Fe・B系合金粉末(主相のNd₂Fe₁₄B相は粒度:15 μ mの結晶粒)を作成し、平均粒度:20 μ mに粉砕した。

これら3種の粉末を重量ボードに注いで熱処理炉に入れ、 1.0×10^{-5} Torrの真空中に排気後、真空中で温度:500℃、800℃、1000℃、750℃、800℃、850℃および900℃および1000℃の各温度まで昇温した後に、その各保持温度で1atmのH₂ガスを炉内に流入せしめ、1atmのH₂ガス雰囲気

- 31 -

中とし、上記各保持温度で10時間保持し処理した。

ついで、それら各保持温度で排気を1時間行っで、 1.0×10^{-5} Torrの真空中とし、炉内に1atmまでArガスを流して粗粉末を急冷して、上記各組成Nd・Fe・B系合金粉末を得た。この製造処理パターンを第5図に示す。得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。

得られた上記各種磁石粉末の磁気特性を微動脈磁束計で測定した結果を第2表に示した。

比較例 4

上記実施例2で作成したNd_{14.9}Fe_{77.0}B_{8.1}・Nd_{14.1}Fe_{80.4}B_{5.5}およびNd_{14.5}Fe_{78.5}B_{7.0}の原子数組成を有する平均粒度:20 μ mの各種粉末を、それぞれ重量ボードに注いで熱処理炉に入れ、 1.0×10^{-5} Torrの真空中に排気後、真空中で温度:400℃および450℃および1050℃の各保持温度まで昇温した後に、その温度で1atmのH₂ガスを炉内に流入せしめて1atmのH₂ガス雰囲気とし、上記各保持温度で10時間保持し処理した。

- 33 -

- 32 -

温度 (℃)	微動脈磁束計で測定した結果			比較例 4
	Nd _{14.9} Fe _{77.0} B _{8.1} 磁石粉末	Nd _{14.1} Fe _{80.4} B _{5.5} 磁石粉末	Nd _{14.5} Fe _{78.5} B _{7.0} 磁石粉末	
1000	8.0	6.7	5.2	2
900	9.5	8.0	9.3	
800	12.6	11.6	10.0	
800	12.0	11.6	10.1	
750	9.0	8.1	7.7	
700	7.6	5.2	7.0	
800	6.3	5.9	5.0	4
500	5.8	5.5	5.5	
450	3.2	2.8	2.2	
400	3.1	3.0	2.0	
1050	4.6	3.9	3.8	

表 2 後

- 34 -

ついで、上記 400℃および 450℃および 1050℃の各保持温度で排気を 1 時間行って、 1.0×10^{-5} Torr の真空度とし、炉内に 1 atm まで Ar ガスを流して上記 3 種の磁石粉末を急冷し、磁石粉末を得た。この製造処理パターンも第 5 図に示す。得られた 3 種の磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第 2 表に示した。

上記第 2 表に示された結果にもとづいて、上記熱処理された Nd_{14.9}Fe_{77.0}B_{8.1}、Nd_{14.1}Fe_{80.4}B_{5.5} および Nd_{14.8}Fe_{78.3}B_{7.0} の磁石粉末の保持温度に対する保磁力 H_c の関係をグラフにすると第 6 図のようになる。上記第 6 図から明らかなように、この発明の製造法は、H₂ ガス雰囲気中温度 500~1000℃（好ましくは、750~900℃）に保持したときに、R-Fe-B 系合金磁石粉末が保磁力 H_c : 5 KOe 以上のすぐれた磁気特性を示すことがわかる。

実施例 3

上記実施例 1 のこの発明の製造法において、温

度 810℃、1 atm の H₂ ガス雰囲気中で 5 時間保持の条件で処理した後、上記 810℃で排気を行う際に、それぞれ H₂ ガス圧力： 1.0×10^{-4} Torr、 1.0×10^{-3} Torr、 2.0×10^{-3} Torr、 1.0×10^{-2} Torr、および 1.0×10^{-1} Torr の真空度まで排気後、炉内に 1 atm まで Ar ガスを流して粉末を急冷し、あとは実施例 1 と同様にして、平均粒度：6.2 μm の磁石粉末を得た。得られた Nd-Fe-B 系合金磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定し、その結果を第 3 表に示した。

比較例 5

比較のために、真空度を 2.0×10^{-1} Torr、および 1 Torr とする以外は上記実施例 3 と同一条件で Nd-Fe-B 系合金磁石粉末を作成し、得られた磁石粉末の磁気特性を上記実施例 3 と同一条件で測定し、その結果も第 3 表に示した。

なお、上記実施例 3 および比較例 5 の製造処理パターンは第 7 図に示されている。

- 35 -

試 別	排気真空度 (Torr)	H _c (KOe)
実施例 1	1.0×10^{-5}	12.1
実施例 3	1.0×10^{-4}	12.1
	1.0×10^{-3}	11.0
	2.0×10^{-3}	10.8
	1.0×10^{-2}	8.8
	1.0×10^{-1}	8.1
比較例 5	2.0×10^{-1}	1.2
	1.0	0.4

第 3 表

上記第 3 表から明らかなように、この発明の製造法は、 1.0×10^{-1} Torr 以下の真空状態にしてほぼ完全な脱 H₂ 雰囲気としたときに、R-Fe-B 系合金磁石粉末がすぐれた磁気特性を示すことがわかる。

実施例 4

R として Nd と Pr を用い、高周波溶融炉で溶解、鋳造して R-Fe-B 系の原子数組成で Nd_{12.0}Pr_{1.4}Fe_{80.8}B_{5.8} を主成分とする希土類合金インゴットを製造した。上記イン

ゴットは主相の (NdPr)₂Fe₁₄B 相が粒度約 120 μm の結晶粒であった。このインゴットを Ar ガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粗粉砕し、平均粒度：30 μm の Nd-Pr-Fe-B 系合金粉末とし、この粉末を遠置ボートに注いで熱処理炉に入れ、真空度： 1.0×10^{-5} Torr の真空に排気後、1 atm の H₂ ガスを炉内に流入して、その H₂ ガス圧力を維持しつつ室温から 830℃まで昇温し、830℃で 5 時間保持する際に、H₂ ガス圧力を 5 Torr、10 Torr、80 Torr、100 Torr、200 Torr、300 Torr、400 Torr、500 Torr、600 Torr、700 Torr、780 Torr および 850 Torr にそれぞれ制御して処理した後に、830℃で排気を 40 分行って H₂ ガス圧力： 1.0×10^{-5} Torr の真空度にし、炉内に 1 atm までの Ar ガスを流して粉末を急冷した。凝集した粉末を乳鉢で解きほぐして Nd-Pr-Fe-B 系合金磁石粉末をそれぞれ第 4 表に示される平均粒度に調整した。第 8 図に、この実施例の製造処理パターンを示す。得られた磁石粉末は、実施例 1 と同様の再結晶合金組織を有し

- 36 -

- 37 -

-10-

- 38 -

POSTAL ADDRESS

種別	処理中の H ₂ ガス 圧力(Torr)	磁石粉末 の平均 粒径 (μm)	圧縮成形 中の磁場 の有無	ボンド磁石の磁気特性		
				Br (KG)	iHc (KOe)	BH _{max} (MGoe)
完 形 例 4	5	24	有	5.1	4.5	4.2
			無	4.6	4.4	3.8
	10	23	有	6.0	5.4	5.3
			無	5.2	5.3	5.0
	80	20	有	6.4	9.0	9.1
			無	5.8	9.3	6.4
	100	29	有	7.2	11.1	12.0
			無	8.1	11.6	8.2
	200	21	有	6.8	10.5	10.8
			無	6.8	10.8	7.7
	300	20	有	6.4	10.0	9.5
			無	6.8	10.2	7.9
	400	19	有	6.4	10.1	9.3
			無	6.0	10.3	7.0
	500	23	有	6.5	10.6	9.6
			無	6.0	9.9	7.8
4	600	20	有	6.1	9.8	8.1
			無	6.1	9.7	8.0
	700	25	有	6.0	9.5	8.0
			無	6.0	9.8	7.6
4	750	28	有	6.0	9.3	7.5
			無	5.9	9.5	7.4
4	850	29	有	6.0	8.5	5.1
			無	6.1	8.6	5.8

第 4 表

ていた。

上記 Nd - Pr - Fe - B 系合金磁石粉末を、それぞれ 3.0 重量% のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と混合し、無磁場中あるいは 15 KOe の磁場中、6 Ton/cm² の圧力で圧縮成形し、温度：100℃、10 時間保持の条件で上記樹脂を硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性を第 4 表に示す。

また、第 9 図に、上記真空度：100 Torr の H₂ ガス雰囲気中で作成した Nd - Pr - Fe - B 系合金磁石粉末のボンド磁石の減磁曲線を示す。

第 4 表から、この発明の製造法において、H₂ ガス雰囲気中で焼結する際に、H₂ ガス圧力は 10～750 Torr の範囲が特によいことがわかる。750 Torr より高い圧力の場合は、まだ残 H₂ 処理が充分でなく、磁石粉末中に H₂ が残留していた。

また、第 4 表から、この発明の製造法において、H₂ ガス雰囲気中で焼結することにより磁場中成形の結果の方が無磁場中成形の結果よりも Br の値がすぐれており、顕著な異方性ボンド磁石が得ら

- 39 -

- 40 -

種別	混合ガス (H ₂ + Ar) 雰囲気中の水素 ガス分圧 (Torr)	磁石粉末			ボンド磁石		
		平均粒径 (μm)	室温磁場 15 KOe のときの磁化 (KG)	保磁力 iHc (KOe)	残留磁束密度 Br (KG)	保磁力 iHc (KOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MGoe)
実施例 5	10	10.0	9.8	8.8	6.5	7.0	5.2
	100	8.6	8.5	15.1	8.2	14.6	8.1
	200	7.5	8.4	14.4	8.3	14.0	8.3
	300	7.6	8.2	13.2	8.8	11.5	10.1
	400	8.2	8.0	12.9	6.7	11.5	8.8
	500	7.1	7.9	12.7	8.8	11.3	10.2
	600	6.8	8.1	11.9	7.1	10.8	11.3
	700	6.1	8.0	12.0	7.2	11.7	11.4

第 5 表

- 41 -

れることがわかり、それは第9図をみても明らかである。このことから、この発明の製造法で得られた磁石粉末は磁氣的異方性を示すことがわかる。

実施例 5

実施例1で微粉砕して作成した平均粒度:3.8 μ mのNd・Fe・B系合金粉末を適量ホードに担いで熱処理炉に入れ、真空度:1 $\times 10^{-5}$ Torrの真空になるまで排気したのち、第5表に示される水素分圧を有するようにH₂ガスとArガスの混合ガスを炉内に流入し、かかる水素分圧の混合ガス雰囲気にて、室温から温度:810℃まで昇温し、上記温度:810℃、5時間保持の条件で処理したのち、水素分圧:1 $\times 10^{-5}$ Torrとなるまで排気し、この雰囲気中で脱H₂処理し、Arガスを導入して急冷した。このようにして得られたNd・Fe・B系合金粉末は凝集しているのを乳バチでほぐし、それぞれ第5表に示される平均粒度に調製した。この磁石粉末の製造処理パターンを第10図に示す。得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。得られた磁石粉末の磁気特

性を振動式料型微束計を用いて測定し、それらの結果を第5表に示した。

さらに、上記磁石粉末を用いて実施例1と同様にボンド磁石を作成し、それらの磁気特性も第5表に示した。

この実施例から、水素雰囲気中の処理だけでなく、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で処理しても、同様にすぐれた磁気特性を有するNd・Fe・B系合金磁石粉末を得ることができることがわかる。

実施例 6

実施例1で脱H₂処理した微粉末を、そのままArガスを用いて温度:800℃まで冷却し、この温度で1時間保持の熱処理を行ない、この熱処理した凝集粉末を乳バチで解きほぐし、平均粒度:7.5 μ mのNd・Fe・B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末の製造処理パターンを第11図に示す。この実施例で得られた磁石粉末の磁気特性を実施例1と同様の方法により測定し、その結果を第6表に示した。

- 42 -

実施例 7

実施例1で脱H₂処理した微粉末を、Arガスを用いて室温まで急冷し、この室温まで急冷した磁石粉末を、さらにArガス雰囲気中で温度:880℃まで昇温し、この温度で1時間保持の熱処理を行なったのち急冷し、ついで凝集している微粉末を乳バチで解きほぐして、平均粒度:7.0 μ mのNd・Fe・B系合金磁石粉末を作製した。この磁石粉末の製造処理パターンを第12図に示す。

この磁石粉末の磁気特性を実施例1と同様に測定し、その結果を第6表に示した。

上記第6表には、比較のために実施例1で得られた磁石粉末の磁気特性を掲示した。

上記第6表から、上記実施例1で得られた磁石粉末に熱処理を施すことにより磁気特性は一層向上することがわかる。

実施例 8

RとしてNdとDyを用い、プラズマアーク炉で溶解、凝固してNd・Dy・Fe・B系の原子数組成でNd_{10.6}Dy_{1.5}Fe_{82.4}B_{5.6}を生成

- 43 -

種 別	磁 石 粉 末		
	平均粒度 (μ m)	着磁低場15K0e のときの磁化 (KG)	保磁力 I _{Hc} (K0e)
実施例6	7.5	8.1	15.3
実施例7	7.0	8.1	15.0
実施例1	8.2	8.0	12.1

第 6 表

分とする希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは、鋳造状態では非平衡相の α -Fe相が析出していたので、温度:1000℃、Arガス雰囲気中、40時間保持の条件で均質化処理を行ない、 α -Fe相を消失させた。上記均質化処理インゴットは、主相の(NdDy)₂Fe₁₄B相が粒径約50 μ mの結晶粒であった。上記均質化処理インゴットをそのまま熱処理炉に入れ真空度:1 $\times 10^{-5}$ Torrの真空になるまで排気したのち、1atmのH₂ガスを炉内に流入し、そのH₂ガス

- 44 -

-12-

- 45 -

力を維持しつつ真空から温度:500℃まで昇温し、上記温度:500℃にて1時間保持したのち、1時間かけて温度:1000℃まで昇温し、温度:1000℃にて2時間保持したのち、1時間かけて温度:810℃まで降温し、上記温度:810℃に達したところで排気を行ない、 H_2 ガス圧力: 1×10^{-5} Torrの真真空雰囲気中で温度:810℃、1時間保持の脱 H_2 処理を行ったのち、炉内に1 atm までArガスを流入して均質化処理インゴットを急冷した。この実施例8の製造処理パターンを第13図に示す。

上記第13図に示される条件で処理した均質化処理インゴットは、ある程度崩壊しているため乳鉢で解きほぐし、平均粒度:17 μ mのNd・Dy・Fe・B系合金磁石粉末とした。

得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶組合組織を有していた。この磁石粉末の磁気特性を実施例1と同様に振動試料型磁束計で測定したところ、

$H_c = 1580$ G のときの磁化: 9.2 KG

保磁力: 18.5 KOe

- 46 -

Nd_{11.5}Fe_{83.8}B_{5.2}・

Nd_{12.2}Fe_{82.0}B_{6.8}・

Nd_{13.0}Fe_{81.0}B_{6.0}・

Nd_{13.5}Fe_{80.5}B_{6.0}・

Nd_{14.2}Fe_{79.8}B_{6.6}・

Nd_{15.1}Fe_{76.8}B_{8.1}・

Nd_{16.3}Fe_{75.2}B_{8.5}・

Nd_{20.2}Fe_{71.6}B_{8.2}・

を主成分とする希土類合金インゴットを製造した。これらインゴットは主相のNd₂Fe₁₄B相が粒径約50~70 μ mの結晶粒であった。上記各インゴットをそのまま熱処理炉に入れ真真空度: 1.0×10^{-5} Torrの真空に排気後、1 atm の H_2 ガスを炉内に流入して、その H_2 ガス圧力を維持しつつ真空から830℃まで昇温し、830℃で30分保持の条件で、1 atm の H_2 ガス雰囲気中、さらに830℃で3時間保持の条件で200 Torr の H_2 ガス雰囲気中で処理した後に830℃で排気を1時間行って H_2 ガス圧力: 1.0×10^{-5} Torrの真真空度にして、炉内に1 atm までのArガスを流入してインゴットを急冷

- 48 -

という測定結果が得られた。

ついで、この磁石粉末を用いて実施例1と同様にボンド磁石を作成し、得られたボンド磁石の磁気特性を測定したところ、

残留磁束密度Br: 0.0 KG

保磁力: H_c : 12.0 KOe

最大エネルギー積 BH_{max} : 14.1 MGOe

という測定結果が得られた。

上記測定結果から、温度: 500~1000℃の範囲内で、昇温、一定温度保持、降温の温度変化をきかなくても、すぐれた磁気特性を有する磁石粉末を得ることができ、この磁石粉末を用いて作成したボンド磁石も、圧縮成形による保磁力の低下をもたらすことなくすぐれた磁気特性を有することがわかる。

実施例 9

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、鋳造してNd・Fe・B系の原子数組成で、それぞれ、

Nd_{10.5}Fe_{84.2}B_{5.3}・

- 47 -

した。この実施例9の製造処理パターンを第14図に示す。上記第14図に示される条件で処理したインゴットは、ある程度崩壊しているため乳鉢で解きほぐし、各々平均粒度: 20 μ mのNd・Fe・B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末も実施例1と同様の再結晶組合組織を有していた。

この各々の磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第7表に示す。さらにこの磁石粉末を3.0重量%のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と混合し、15 KOe の磁場中、6 Ton / cm^2 の圧力で圧縮成形し、温度: 100℃、6時間保持の条件で上記樹脂を硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性も第7表に示した。

実施例 10

上記実施例9において、この発明の製造処理を行う前の各インゴットをArガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粉砕し、各々平均粒度: 30 μ mの粉末とし、その粉末を熱処理炉に入れ、実施例9と同様の第14図に示される条件で製造処

- 49 -

合 成 組 成 (原子百分率)	種 別	H ₂ 処理前 の合金の 形 状	磁石粉末 保 護 力 iHc (KOe)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH _{max} (KOe)
Nd _{10.5} Fe _{84.2} B _{5.3}	実施例9	インゴット	2.5	3.6	2.5	—
	実施例10	粉末	1.0	2.5	2.9	—
	実施例9	インゴット	4.3	4.0	4.1	2.2
Nd _{11.5} Fe _{83.3} B _{5.2}	実施例9	粉末	2.1	3.4	2.0	—
	実施例10	インゴット	2.8	7.2	3.5	10.1
	実施例10	粉末	5.6	6.1	5.2	5.4
Nd _{12.2} Fe _{82.0} B _{5.8}	実施例9	インゴット	0.6	0.8	0.5	9.7
	実施例10	粉末	6.2	6.5	6.0	3.1
	実施例9	インゴット	9.2	6.0	9.1	7.4
Nd _{13.5} Fe _{80.5} B _{6.0}	実施例10	粉末	6.4	6.0	5.3	6.3

第 7 表

合 成 組 成 (原子百分率)	種 別	H ₂ 処理前 の合金の 形 状	磁石粉末 保 護 力 iHc (KOe)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH _{max} (KOe)
Nd _{14.2} Fe _{79.3} B _{6.5}	実施例9	インゴット	9.5	6.2	9.4	3.0
	実施例10	粉末	3.3	5.9	3.3	7.2
	実施例9	インゴット	7.7	5.7	6.0	6.1
Nd _{15.1} Fe _{76.3} B _{8.1}	実施例10	粉末	14.3	6.3	14.1	3.2
	実施例9	インゴット	8.1	5.8	8.1	4.0
	実施例10	粉末	10.2	5.3	10.0	5.5
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	実施例9	インゴット	7.9	4.2	7.6	3.1
	実施例10	粉末	12.3	4.0	12.4	3.5

第 7 表 (続き)

- 50 -

現した。得られた 粉末は磁粉しているもので乳
バチで解きほぐし、各々平均粒径：88μmのNd・
Fe・B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末も
実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。
実施例9と同様に各々の磁石粉末ならびにボンド
磁石の磁気特性を測定し、その結果を第7表に示
す。

実施例 11

上記実施例9および10において製造したこの発
明の製造処理を行う際の各インゴットおよび粉末
を、温度：1950で、1.3気圧の加圧Arガス雰囲気
中、30時間保持の条件で均質化処理を行った。

上記条件で均質化処理を行った各インゴットお
よび粉末を実施例9と同様の第14図に示される条
件で製造処理して乳バチで解きほぐし、各々平均
粒径：85μmのNd・Fe・B系合金磁石粉末を得
た。

この磁石粉末も実施例1と同様の再結晶集合組
織を有していた。実施例9と同様に、各々の磁石
粉末ならびにボンド磁石の磁気特性を測定し、そ

合 成 組 成 (原子百分率)	均質化処理 合金の形状	磁石粉末 保 護 力 iHc (KOe)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH _{max} (KOe)
Nd _{10.5} Fe _{84.2} B _{5.3}	インゴット	4.8	3.9	4.7	2.1
	粉末	3.0	3.6	3.0	—
Nd _{11.5} Fe _{83.3} B _{5.2}	インゴット	5.0	4.5	4.6	3.2
	粉末	4.1	3.6	4.1	2.0
Nd _{12.2} Fe _{82.0} B _{5.8}	インゴット	10.3	7.5	10.6	13.0
	粉末	10.1	6.3	10.0	3.4
Nd _{13.0} Fe _{81.0} B _{6.0}	インゴット	11.6	7.3	11.7	11.3
	粉末	11.0	6.3	11.8	15.1
Nd _{13.5} Fe _{80.5} B _{6.0}	インゴット	12.3	7.1	12.1	11.2
	粉末	11.4	6.5	11.2	9.3

第 8 表

- 52 -

- 14 -

- 53 -

BEST AVAILABLE COPY

合金組成 (原子百分率)	均質化処理 合金の形状	磁石粉末 保磁力 Hc(10e)	ボンド磁石		
			Br (kG)	Hc (kOe)	BH _{max} (MGoe)
Nd _{14.2} Fe _{79.3} B _{6.5}	インゴット	12.5	8.6	12.6	9.5
Nd _{15.1} Fe _{78.9} B _{6.1}	インゴット	9.8	8.4	11.0	9.3
Nd _{16.3} Fe _{75.8} B _{8.9}	粉末	16.0	6.0	9.7	7.1
Nd _{16.3} Fe _{75.8} B _{8.9}	インゴット	11.4	6.3	15.8	8.4
Nd _{16.3} Fe _{75.8} B _{8.9}	粉末	17.3	5.7	11.2	6.5
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	インゴット	12.4	5.2	17.0	8.0
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	粉末	18.6	4.1	12.3	2.6
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	インゴット	18.6	4.1	12.3	2.6
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	粉末	18.6	4.1	12.3	2.6

表 8 (続き)

の結果を第8表に示した。

第7表、第8表を比較すると、原料であるNd・Fe・B系合金は、インゴットとして用いたよりも均質化処理インゴットとして用いた方が、さらに粉末として用いたよりも均質化処理粉末として用いた方が、この発明の製造法で得られたNd・Fe・B系合金磁石粉末の磁気特性は、一層向上することがわかる。特に、原子百分率で R_x (Fe, B) 100-x において、12%以下で表される組成の合金については、均質化処理インゴットを原料として用いた方がよいことがわかる。

実施例 12

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、铸造してNd・Fe・B系の原子数組成でNd_{12.5}Fe_{81.5}B_{6.0}を主成分とする直径: 20mm×長さ: 20mmの合金インゴットを製造した。これらインゴットは主相のNd₂Fe₁₄B相が平均粒径: 約40nmの粒組織であり、α・Fe相が偏析していた。上記各インゴットを均熱炉に入れ、1 atmのArガス雰囲気中で、第9表に示される均

質化処理条件にて均質化処理し、均質化処理インゴットを製造した。上記均質化処理インゴットの主相の平均粒径は、約120nmであり、α・Fe相は消失していた。

上記均質化処理インゴットを熱処理炉に入れ、真密度: 5×10^{-5} Torrの真空中に排気したのち、H₂ガス分圧: 200 TorrのH₂ガスとArガスの混合ガスを熱処理炉内に流入し、そのH₂ガス分圧を維持しつつ炉温から850℃まで昇温し、上記温度: 850℃で、6時間保持の条件で処理したのち、その温度: 850℃を保持しつつ1時間排気を行なってH₂ガス分圧: 1×10^{-4} TorrのArガス雰囲気とし、ついで熱処理炉内にArガスを流入して均質化処理インゴットを急冷した。

この実施例12の製造処理パターンを第15図に示す。

上記第15図に示される条件で処理された均質化処理インゴットは、ある程度析出しているため乳パチで解きほぐし、第9表に示される平均粒度のNd・Fe・B系合金磁石粉末を得た。この磁石

均質化処理条件 保持温度 (℃)	均質化処理時間 (時間)	平均粒径 (μm)	磁石粉末			ボンド磁石		
			保磁力 Hc (kOe)	Br (kG)	均質化処理後の 保磁力 Hc (kOe)	Br (kG)	Hc (kOe)	BH _{max} (MGoe)
500	40	42	7.0	6.5	6.7	7.3	4.8	4.8
600	40	35	9.5	6.1	9.5	9.5	8.1	8.1
700	40	40	9.8	6.5	10.0	10.0	9.0	9.0
800	40	36	8.8	6.4	9.6	9.6	8.8	8.8
900	40	35	11.8	6.8	11.5	11.5	10.1	10.1
1000	40	41	11.8	6.7	11.4	11.4	9.7	9.7
1100	40	36	11.5	6.8	11.5	11.5	10.0	10.0
1200	40	41	10.6	6.7	10.5	10.5	9.0	9.0

表 9

粉末も再結晶集合組織を有していた。これらの各磁石粉末の磁気特性を振動試料磁束計で測定した結果を第9表に示す。さらにこの磁石粉末を3.0重量%のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と混合し、15Koeの磁場中、6Ton/㎡の圧力で圧縮成形し、温度：120℃、6時間保持の条件で硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性も第9表に示した。

上記第9表の結果から、インゴットの均質化処理を行った方が、より特性が向上し、インゴットの均質化処理温度は 900℃～1200℃の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、900℃～1100℃であることがわかる。

実施例 13

RとしてNdを用い、溶融液溶解炉で溶解、铸造してNd-Fe-Co-B系の原子数組成でNd_{16.0}Fe_{75.1}Co_{5.4}B_{3.5}を主成分とする直径：25mm×長さ：20mmの合金インゴットを製造した。これらインゴットは主相のNd₂(FeCo)₁₄B相が平均粒径：約40μmの結

晶粒であり、α-Fe相等が析出していた。上記各インゴットをArガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粉砕し、平均粒径：42μmの粗粉末とし、この粗粉末を熱処理炉に入れ、 1×10^{-4} Torrの真空雰囲気中で第10表に示される異なった温度で20時間、均質化処理し、続けて、均質化処理粉末を上記真空雰囲気中の熱処理炉内に装入したまま 3×10^{-4} TorrのH₂ガスを流入せしめ、そのH₂ガス圧力を維持しつつ温度：640℃まで昇温または等温し、この温度で5時間保持して処理したのち、640℃で排気を1時間行ない、H₂ガス圧力： 1×10^{-4} Torrの真空度にし真空H₂処理を行なった。上記真空H₂処理した粗粉末をそのままにしてArガスを導入し、温度：600℃まで冷却し、この温度で0.5時間保持の熱処理を行なった後冷却した。この実施例13の製造処理パターンを第10図に示す。第10図に示される条件で処理された粗粉末は殺酸してあるので乳鉢で解きほぐし、第10表に示される平均粒径のNd-Fe-Co-B系合金磁石粉末を得た。

- 58 -

- 59 -

均質化処理条件	平均粒径	磁石粉末	ボンド		磁石
			保持力 1Hc (Koe)	残留磁束密度 Br (MG)	
均質化温度 (℃)	均質化時間 (時間)	均質化処理せず	8.1	8.5	4.0
500	20	95	7.9	8.2	4.0
600	20	38	10.0	8.2	8.1
700	20	48	11.5	8.4	8.3
800	20	40	11.9	6.9	9.1
900	20	41	12.1	6.7	10.0
1000	20	42	13.4	6.7	10.2
1100	20	40	12.5	6.8	10.1
1200	20	45	11.8	6.2	8.4
1300	20				

表 10

この磁石粉末も再結晶集合組織を有しており、これら磁石粉末の磁気特性を振動試料磁束計で測定し、その結果を第10表に示す。さらにこの磁石粉末を3.0重量%のフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いて、上記実施例13と全く同一条件でボンド磁石を作成し、得られたボンド磁石の磁気特性も第10表に示した。

上記第10表の結果から、Nd-Fe-Co-B系の原子数でNd_{16.0}Fe_{75.1}Co_{5.4}B_{3.5}を主成分とするインゴットを粉砕して得られた粗粉末の均質化処理温度は、600℃～1200℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、900℃～1100℃であることがわかる。

以上、この発明を実施例にもとづいて具体的に説明してきたが、この発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の製造法は、上記実施例に限定されるものではなく、またこの発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の製造法に用いる原料も、インゴット、粉末、均質化処理インゴット、または均質化処理粉末に限定されることなく、例えばR-Fe-B

系永久磁石のスクラップも原料として使用可能である。

【発明の効果】

この発明の製造法によって得られた R・Fe・B 系合金磁石粉末は、すぐれた磁気特性を有し、R・Fe・B 系ボンド磁石に使用する磁石粉末として非常に適しており、磁氣的異方性を有する磁石粉末が得られるために、R・Fe・B 系の異方性ボンド磁石を製造することができ、また、この発明の製造法を適切な条件のもとで行なうことにより原料である R・Fe・B 系合金インゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末いずれからも 100% に近い歩留りで磁石粉末を得ることができ、商業上すぐれた効果をもたらすものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1・A 図乃至第 1・D 図は、この発明の R・Fe・B 系合金磁石粉末の一般的な製造処理パターン、

- 62 -

第 12 図は、実施例 7 の製造処理パターン、

第 13 図は、実施例 8 の製造処理パターン、

第 14 図は、実施例 9、10 および 11 の製造処理パターン、

第 15 図は、実施例 12 の製造処理パターン、

第 16 図は、実施例 13 の製造処理パターン、

を示す。

出 願 人 : 三 菱 金 属 株 式 会 社

代 理 人 : 富 田 和 夫 外 1 名

第 2 図は、R・Fe・B 系合金磁石粉末の製造過程における組織図、

第 2・1 図は、R・Fe・B 系合金磁石粉末の製造過程における均質化処理した場合の組織図、

第 3 図は、実施例 1 の製造処理パターン、

第 3・1 図は、比較例 1 の製造処理パターン、

第 3・2 図は、比較例 2 の製造処理パターン、

第 4 図は、走査電子顕微鏡による金属組織写真 (A) と上記金属組織写真を説明のために拡大した組織図 (B)、

第 5 図は、実施例 2 および比較例 4 の製造処理パターン、

第 6 図は、R・Fe・B 系磁石粉末の磁気特性と保持温度の関係を示すグラフ、

第 7 図は、実施例 3 および比較例 5 の製造処理パターン、

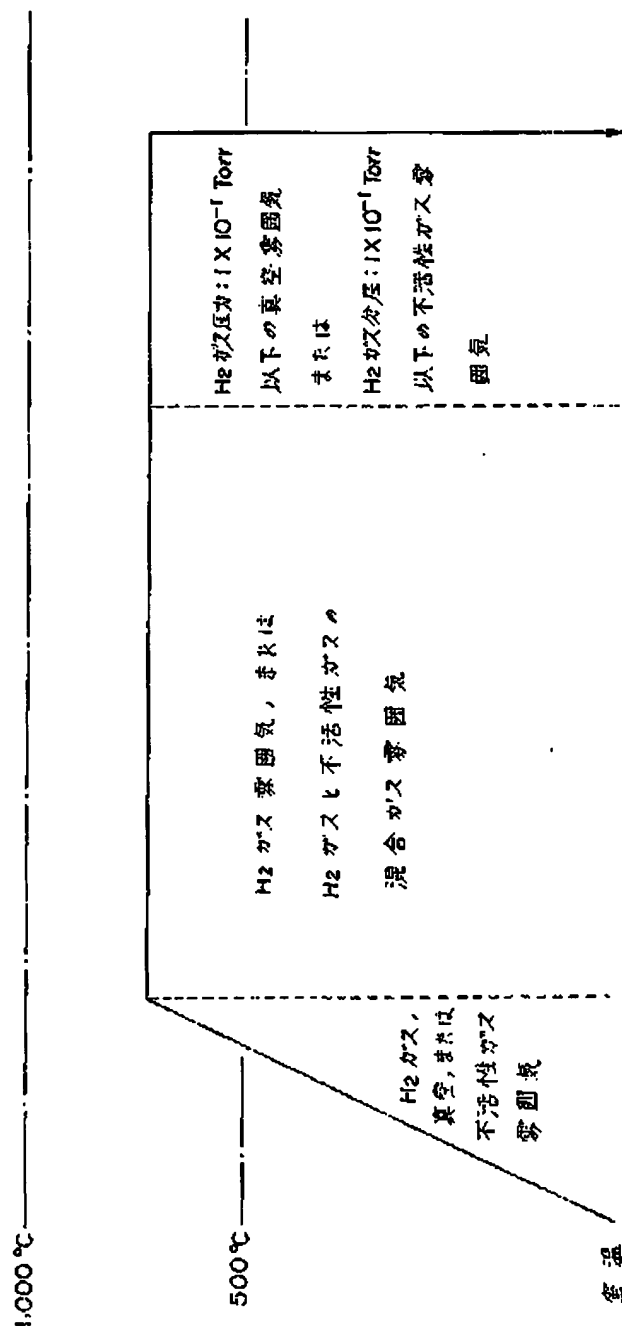
第 8 図は、実施例 4 の製造処理パターン、

第 9 図は、ボンド磁石の減速曲線、

第 10 図は、実施例 5 の製造処理パターン、

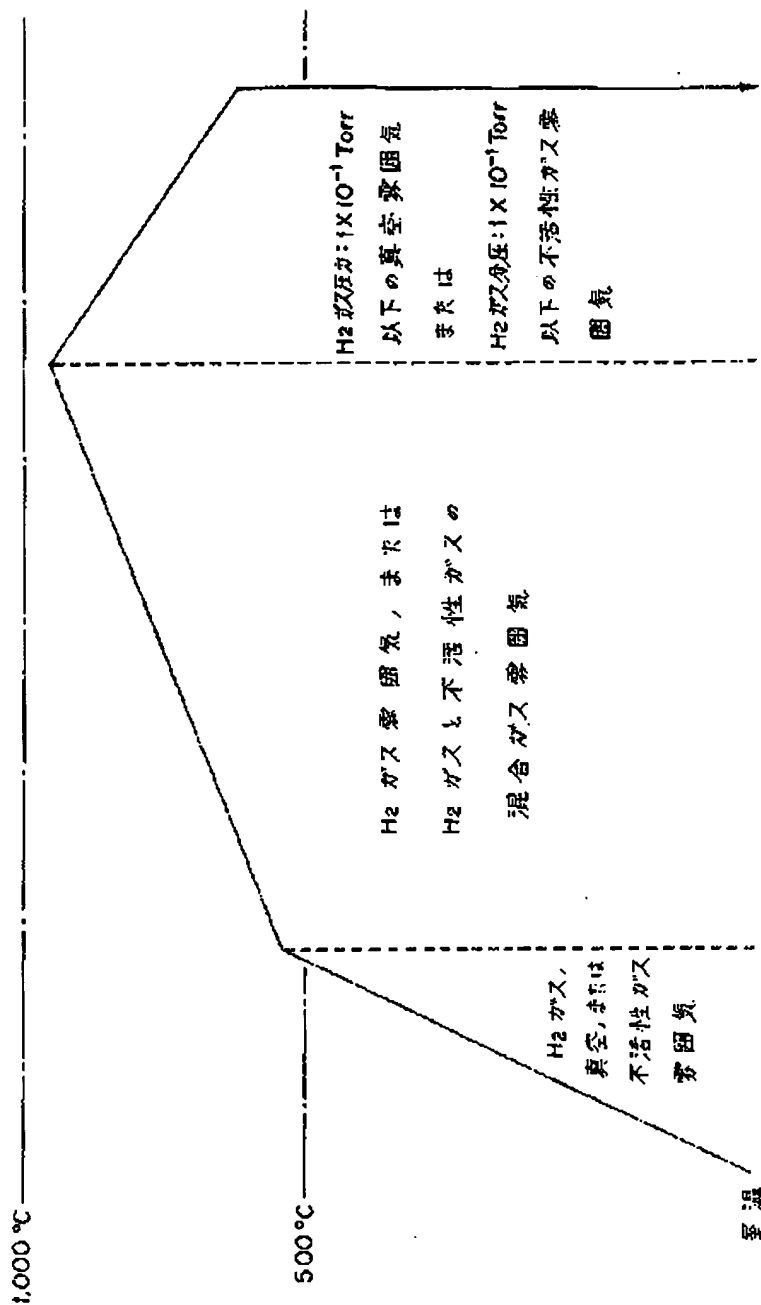
第 11 図は、実施例 6 の製造処理パターン、

- 63 -



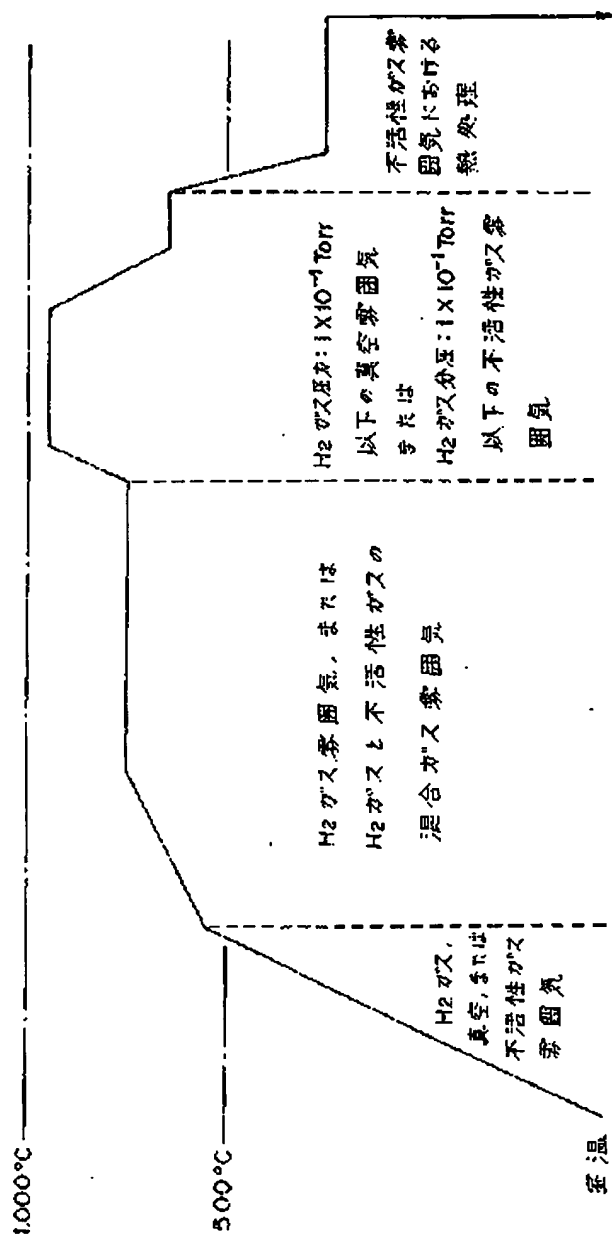
碳粉の製造処理パターン

第1-A図



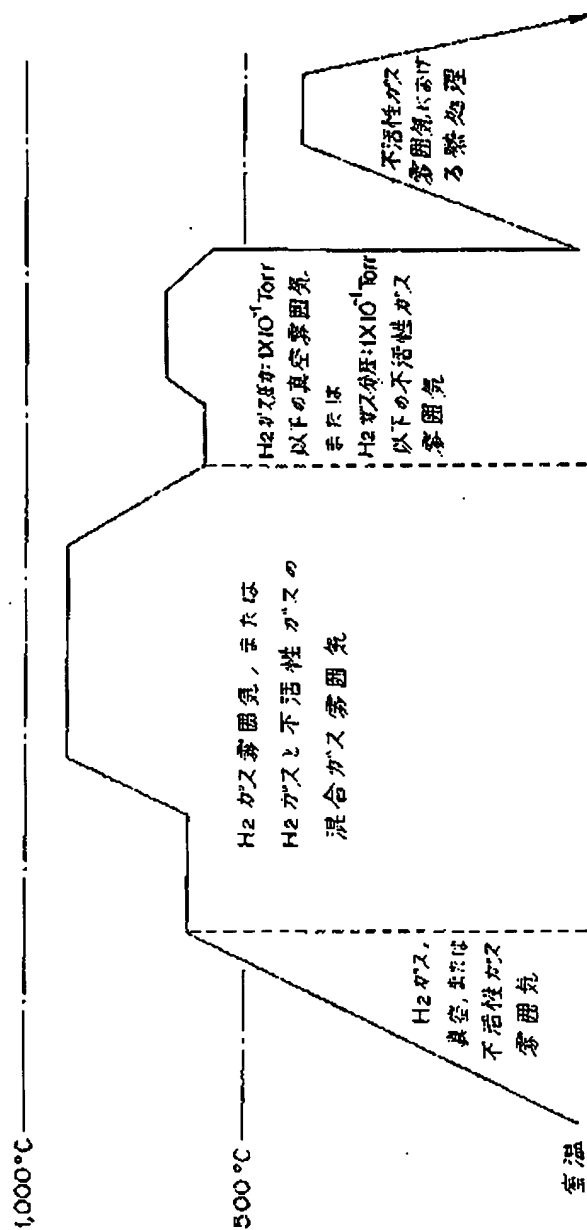
磁石粉末の製造処理パターン

第1-B図



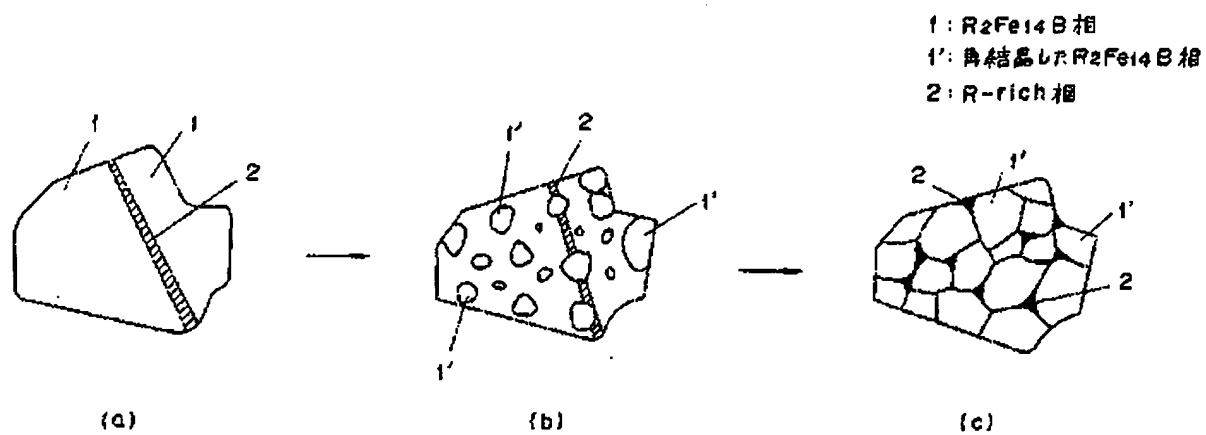
鑽石粉末の製造処理パターン

第1-C図



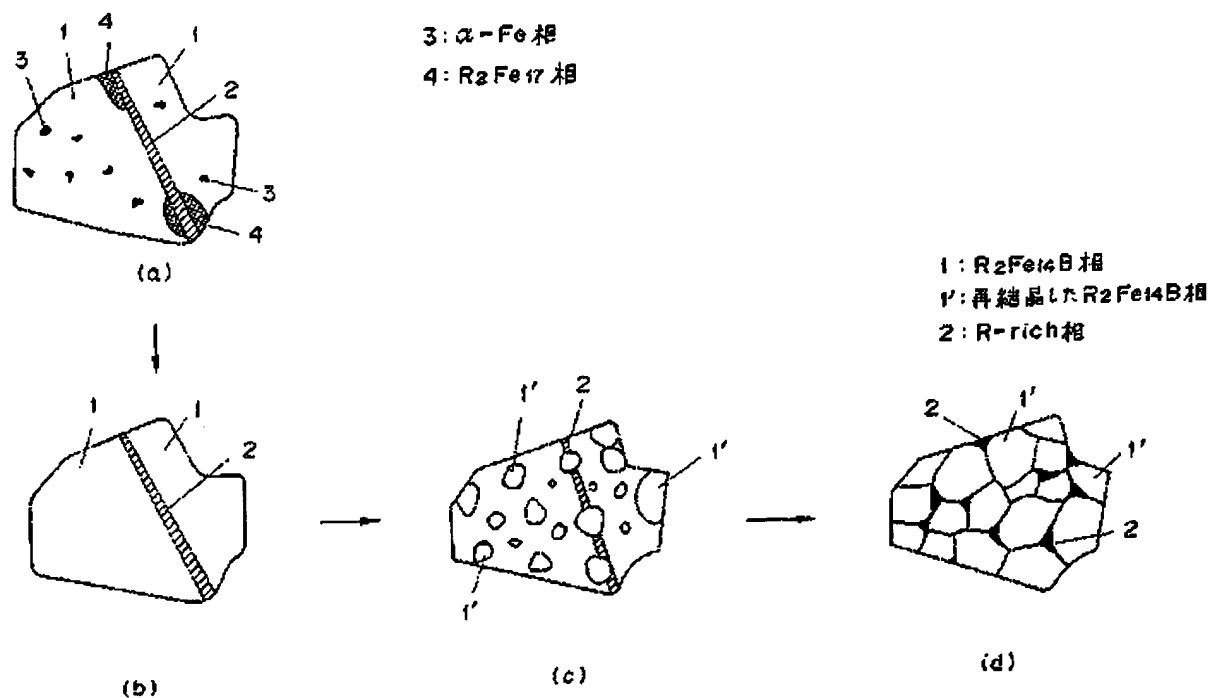
炭黒粉末の製造処理パターン

第1-D図



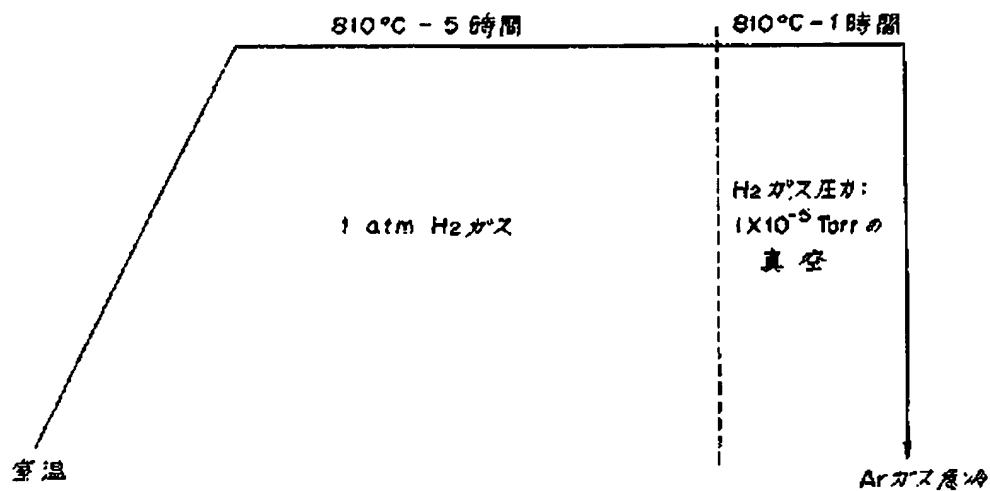
R-Fe-B系合金磁石粉末の製造過程における組織図

第 2 図



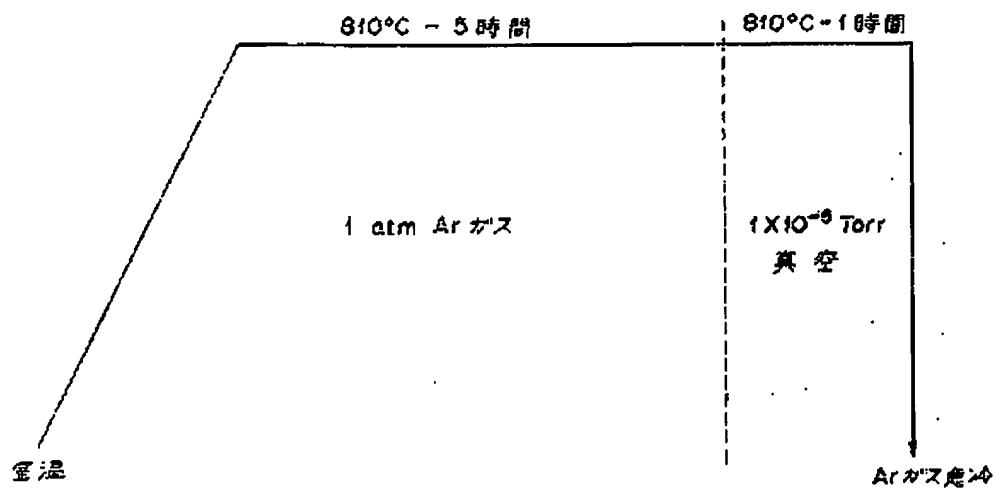
R-Fe-B系合金磁石粉末の製造過程における組織図

第 2-1 図



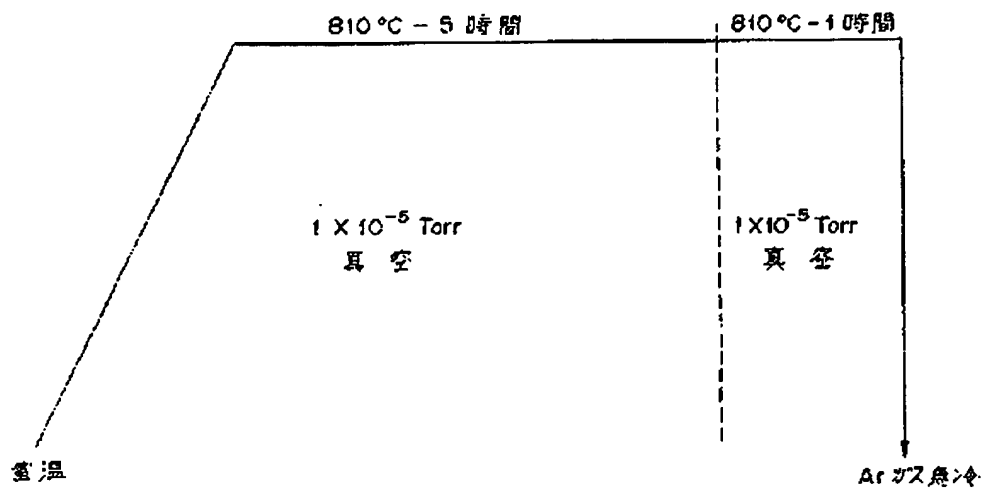
実施例1の製造処理パターン

第 3 図



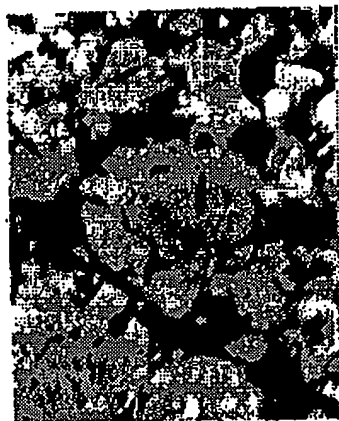
比較例1の製造処理パターン

第 3-1 図



比較例 2 の製造処理パターン

第 3-2 図

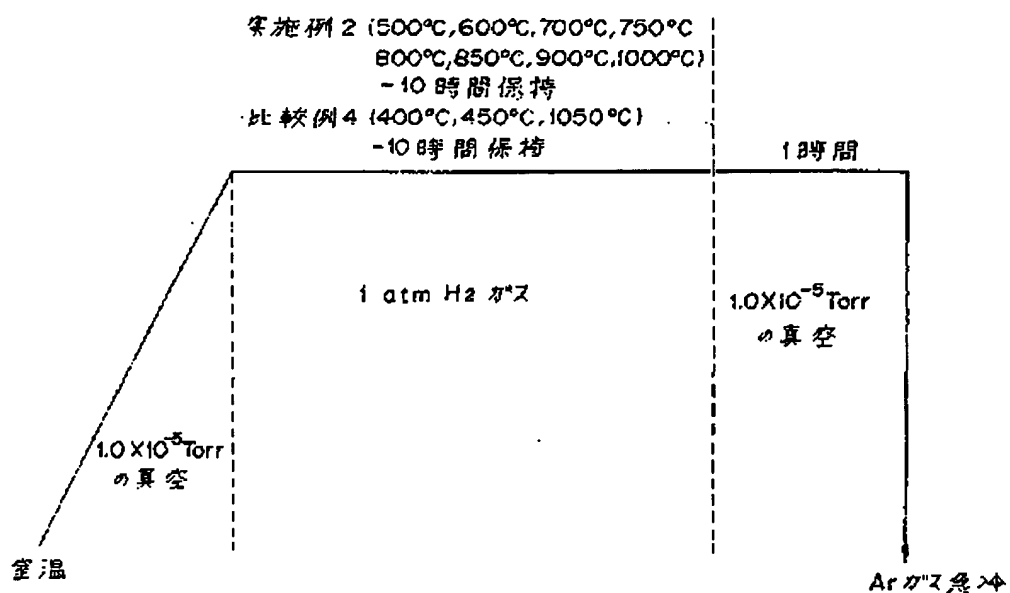


(A) 走査電子顕微鏡による
金属組織写真



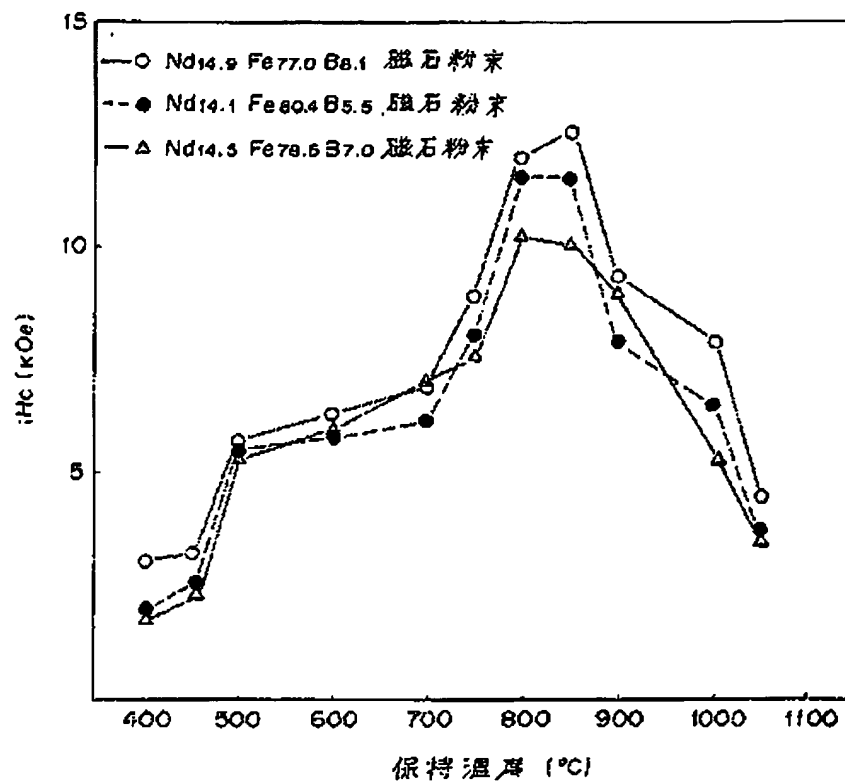
(B) 走査電子顕微鏡による金属組織
写真と標定した組織図

第 4 図



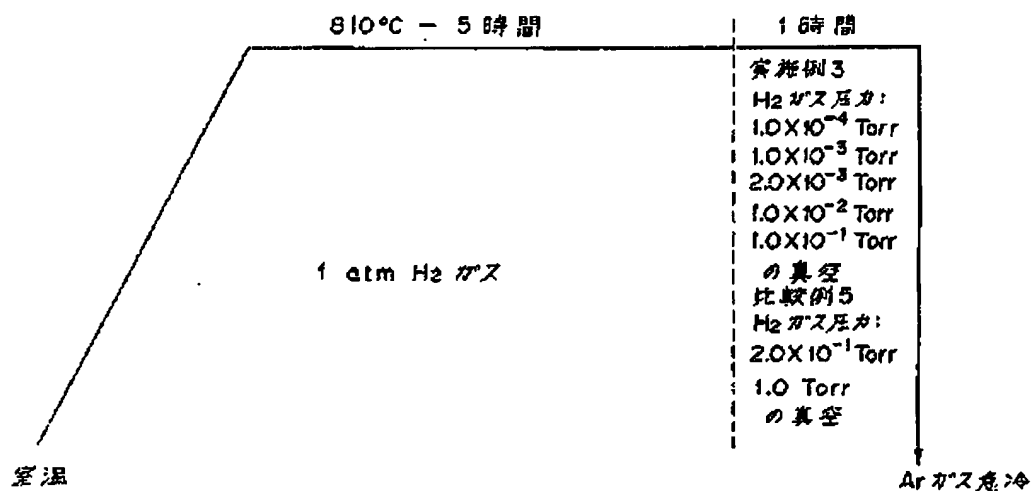
実施例 2 および 比較例 4 の製造処理パターン

第 5 図



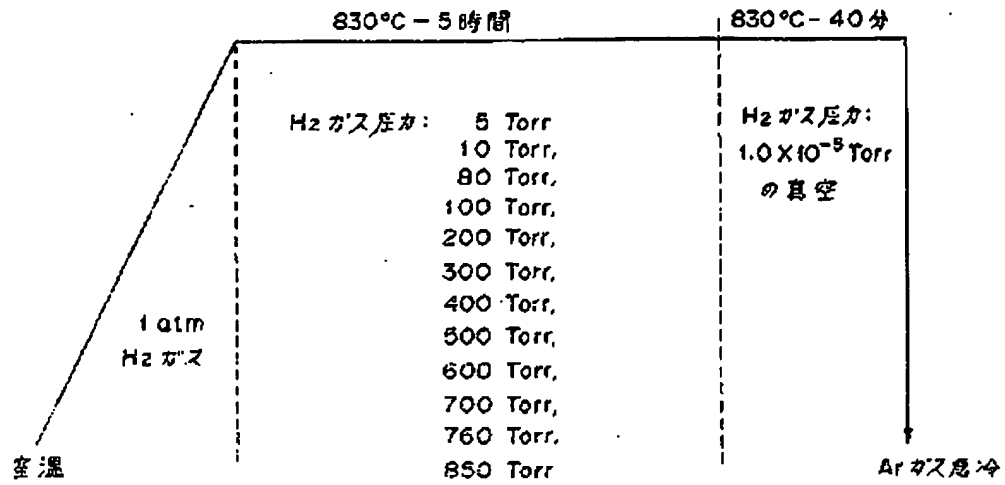
磁石粉末の磁気特性と保持温度の関係

第 6 図



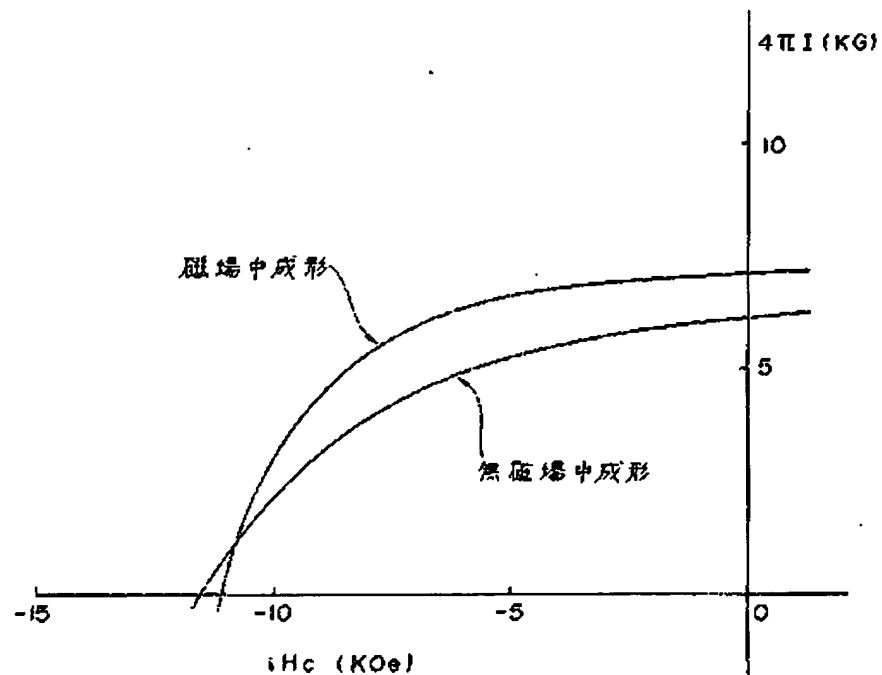
実施例3および比較例5の製造処理パターン

第 7 図



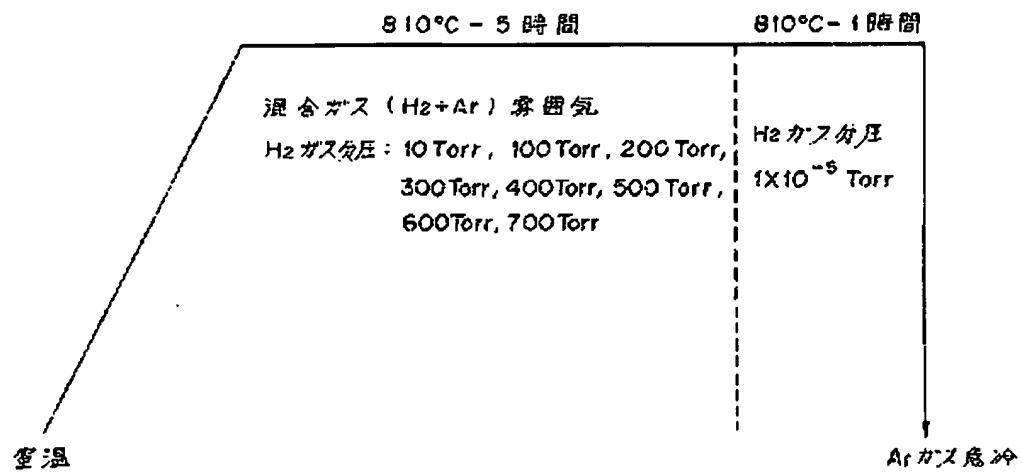
実施例4の製造処理パターン

第8図



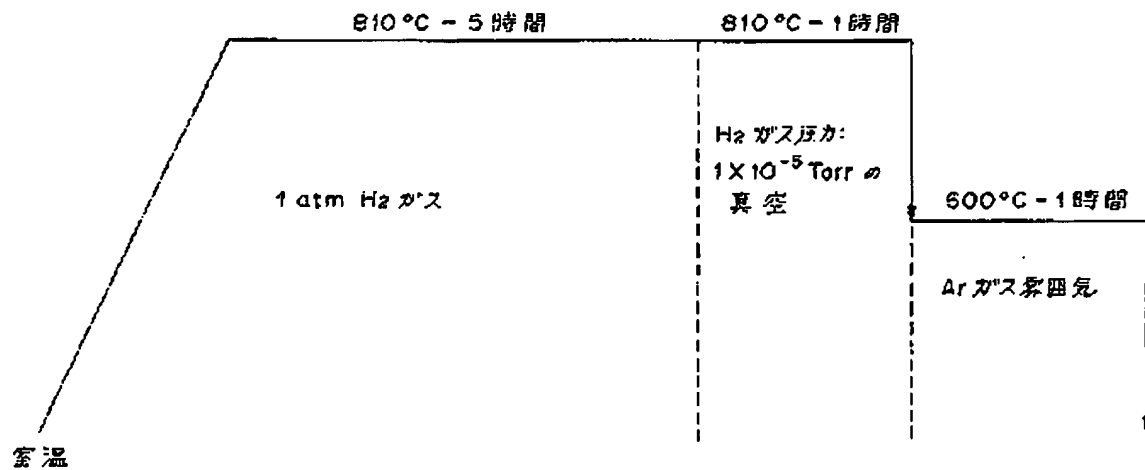
ホンダ磁石の添磁曲線

第9図



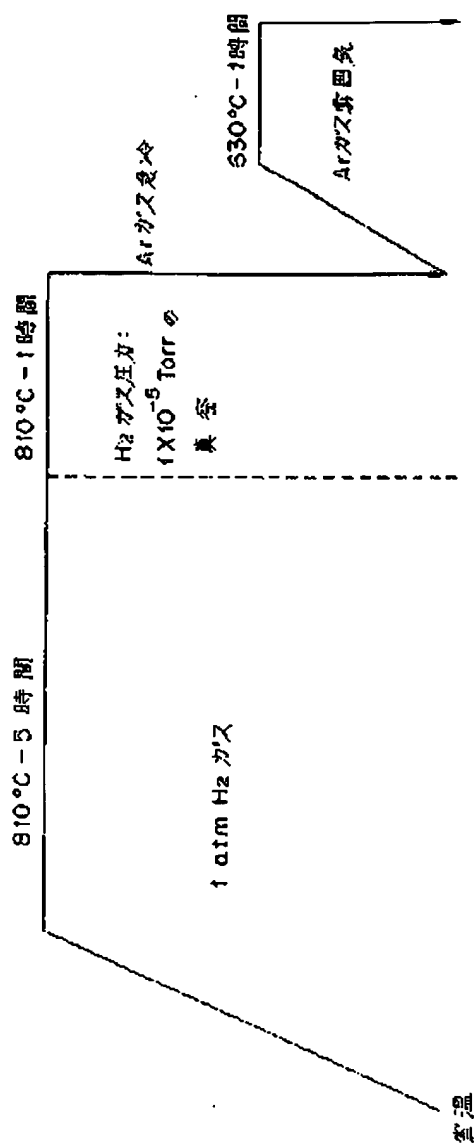
実施例 5 の製造処理パターン

第 10 図



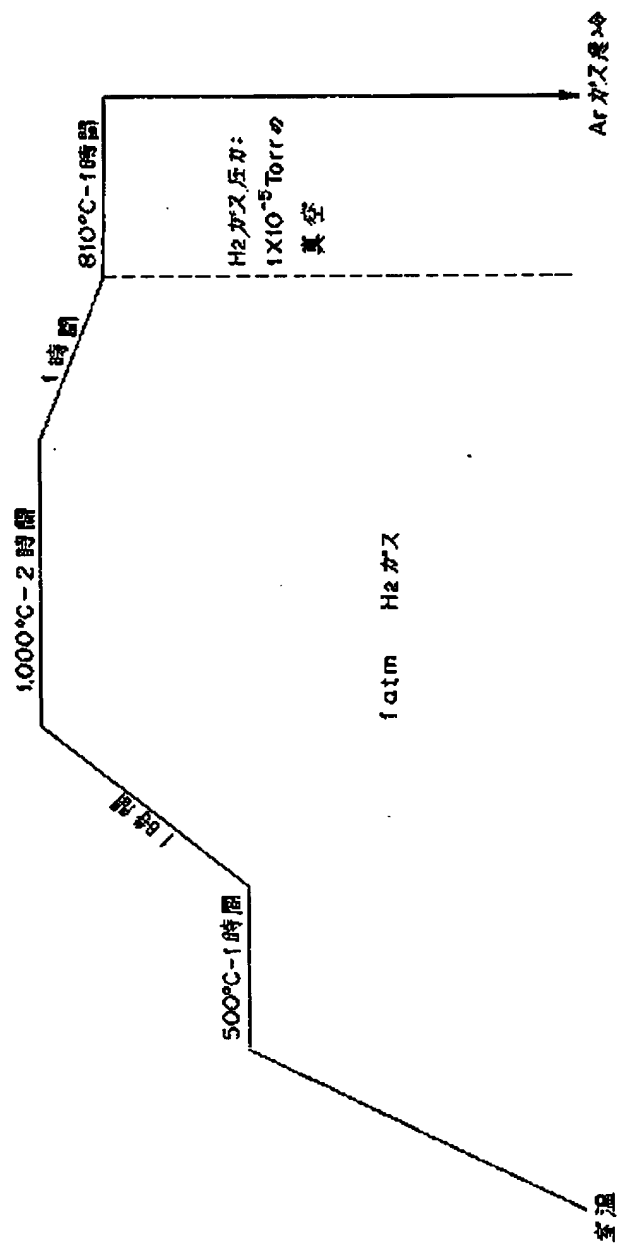
実施例 6 の製造処理パターン

第 11 図



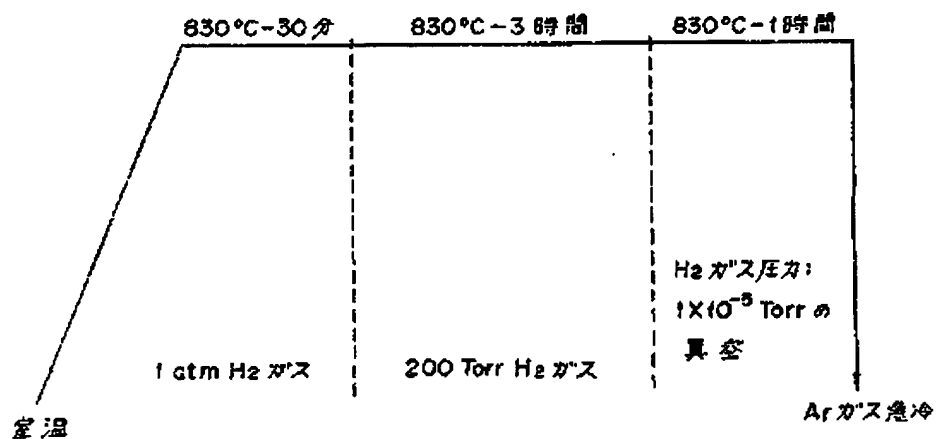
実施例 7 の製造処理パターン

第 12 図



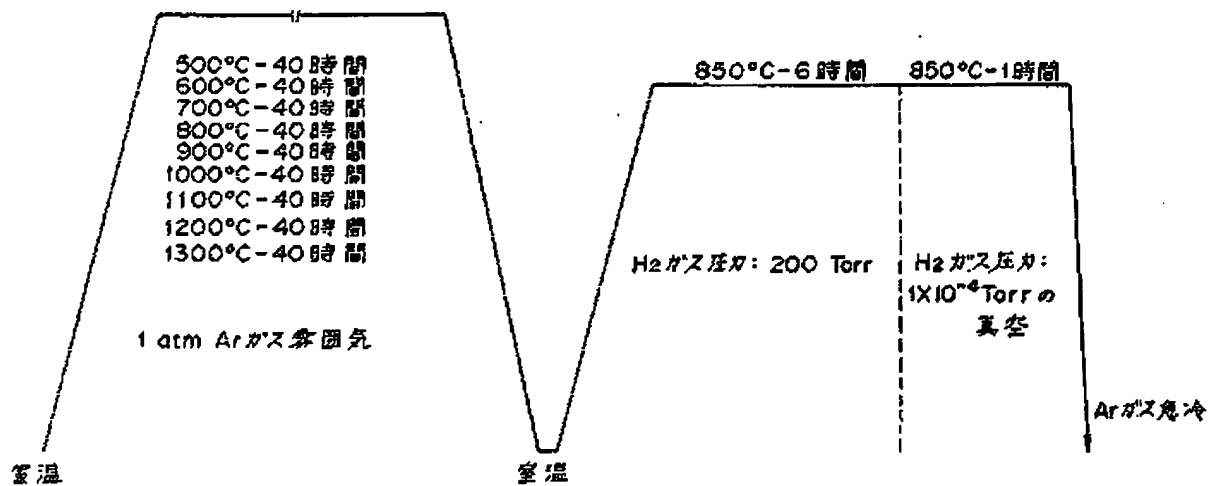
天楹例8の製造処理パターン

第13図



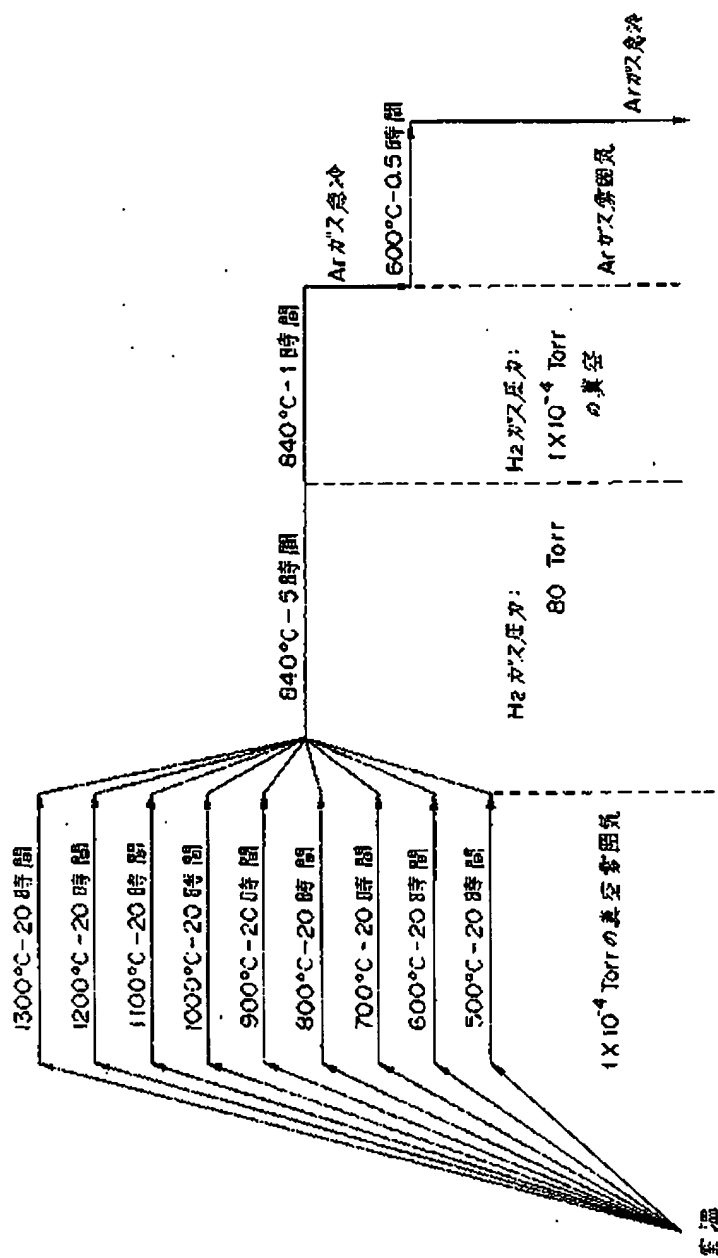
実施例9,10および11の製造処理パターン

第 14 図



実施例12の製造処理パターン

第 15 図



第16図

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 8. 16 発行

昭和 63 年特許願第 159758 号 (特開平
2- 4801 号, 平成 3 年 1 月 9 日
発行 公開特許公報 2- 50 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
B22F 1/00		B-7511-4K
		E-7511-4K
H01F 1/06		A-6761-5E
		H01F 1/06

補正の内容

(1) 明細書第14頁第3行と第4行の間に下記の文
章を挿入する。

「次に、原料の R・Fe・B 系合金を室温から上
記①の工程の温度：500～1000℃に昇温する途中
の雰囲気は、必ずしも H₂ ガスでなくてもよく、
他の Ar 等の不活性ガス、あるいは真空でもよい
が、好ましくは、H₂ ガスまたは H₂ ガスと不活
性ガスの混合雰囲気中がよい。室温から 300℃よ
り下が H₂ ガス中であると、H₂ 化物生成が形成
されるため、原料の R・Fe・B 系合金と H₂ と
の接触面が増加し、後の上記①の工程における細
微酸化が合金全体におこりやすくなる。したがっ
て、充分な H₂ 化物生成を形成するためには、室
温から 500℃より下で一定温度保持を行う方がよ
い。」

(2) 明細書第19頁第14行を下記の如く補正する。
「第1-A図は、室温からの昇温中の雰囲気を出
空、不活性ガスまたは H₂ ガスとし、温度：500～
1000℃の範囲内の」

(16,000 円) 平成 3 年 2 月 19 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示
特願第 63-159758 号
2. 発明の名称
希土類 - Fe - B 系合金磁石粉末の製造法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区大塚町一丁目6番1号
氏名 (名称) (226) 三菱マテリアル株式会社
代表者 藤村正哉

4. 代理人
住所 東京都千代田区神田錦町一丁目23番地
京保第二ビル8階
〒101 電話 (03) 3238-1676・1677
氏名 井越士 (1667) 富田和夫
(ほか1名)

5. 拒絶理由通知の日付 自 発
6. 補正により増加する発明の数 2
7. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」および「発明
の詳細な説明」並びに図面
8. 補正の内容
図面の通り

(3) 明細書第20頁第2行を下記の如く補正する。

「第1-B図は、室温からの昇温中の雰囲気を出
空、不活性ガスまたは H₂ ガスとし、H₂ ガス雰
囲気または H₂ ガス」

(4) 明細書第20頁第10行を下記の如く補正する。

「第1-C図は、室温からの昇温中の雰囲気を出
空、不活性ガスまたは H₂ ガスとし、H₂ ガス雰
囲気または H₂ ガス」

(5) 明細書第20頁第20行を下記の如く補正する。

「第1-D図は、室温からの昇温中の雰囲気を出
空、不活性ガスまたは H₂ ガスとし、H₂ ガス雰
囲気または H₂ ガス」

(6) 明細書第61頁第13行と第14行の間に下記の文
章を挿入する。

「実施例 14

第11表に示される成分組成の合金インゴットま
たは合金インゴットを粉砕して得られた合金粉末
を1気圧の Ar ガス雰囲気中、温度：1100℃、20
時間保持の条件で均質化処理し、上記均質化処理
した合金インゴットは破砕して約30mm角の合金

ブロックとし、一方上記均質化処理した各合金粉末は平均粒度：40 μ m（最大粉末粒度は 400 μ m 以下）に調整した。得られた各合金ブロックおよび各合金粉末の主相の平均結晶径は、15～100nm の範囲内にあった。

上記調整した各合金ブロックおよび各合金粉末をそれぞれ熱処理炉に入れ、真空度： 1×10^{-5} Torr の真空に排気したのち、1 気圧の H_2 ガスを炉内に流入して、その H_2 ガス圧力を維持しつつ、室温から 250℃ まで昇温して 250℃ で 30 分の一定保持を行い、次に 750℃ まで昇温して 750℃ で 80 分の一定保持を行い、さらに 830℃ まで昇温して 830℃ で 1 時間保持の条件で処理した後に、830℃ で排気して脱 H_2 を行い、約 40～60 分後真空度： 5×10^{-2} Torr 以下の真空になった時点で炉内に 1 気圧までの Ar ガスを流入して上記各合金ブロックおよび各合金粉末を急冷した。

なお、昇温速度は全て 10℃/分とした。上記製造処理パターンを第 17 図に示す。

第 17 図に示される条件で処理された各合金ブ

ロックおよび各合金粉末は粉砕または溶解され、平均粒度：40nm の磁石粉末を得た。これら磁石粉末は全て平均再結晶径：0.2～0.5nm の再結晶微晶組織を有していた。

これら磁石粉末を 40 k Oe でパルス磁化したのち、保磁力 (Hc) を振動試料磁束計で測定し、その結果を第 11 表に示し、ついでこれら各磁石粉末をそれぞれ 2.5 重量%のエポキシ樹脂と混合し、15 k Oe の振動磁場中、6 Ton/cm² の圧力で圧縮成形し、温度：150℃、2 時間保持の条件で硬化させ、ボンド磁石を作成し、これらボンド磁石の磁気特性を測定してその測定結果も第 11 表に示した。

実施例 15

実施例 14 で用意した合金インゴットおよび合金粉末を実施例 14 と同一条件で均質化処理し、実施例 14 で示した所定の寸法に調整して合金ブロックおよび合金粉末とし、これらを熱処理炉に入れ、真空度： 1×10^{-5} Torr の真空に排気後、1 気圧の H_2 ガス炉内に流入して、その H_2 ガス圧力を維持しつつ、室温から 830℃ まで昇温し、830℃ で

実施例 14 の製造処理工程	成分組成 (原子%)	H_2 処理 前の合金 の形状	磁石粉末の保磁力 iHc (kOe)	ボンド磁石の磁気特性		
				Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
均質化処理 ↓ H_2 ガス雰囲気中、250℃、30分保持 ↓ H_2 ガス雰囲気中、750℃、30分保持 ↓ H_2 ガス雰囲気中、830℃、1時間保持 ↓ 5×10^{-2} Torr の真空中、830℃、40～60分保持 ↓ 急冷	Nd _{15.0} Fe _{76.8} B _{8.1}	粉末	15.2	6.8	15.5	10.3
	Nd _{14.3} Fe _{80.4} B _{5.5}	粉末	12.4	7.2	11.8	11.2
	Nd _{14.5} Fe _{78.5} B _{7.0}	粉末	12.2	6.8	11.5	10.1
	Nd _{12.9} Pr _{1.4} Fe _{80.8} B _{5.8}	粉末	9.8	6.5	9.1	9.5
	Nd _{10.5} Dy _{1.5} Fe _{82.4} B _{5.8}	ブロック	15.0	6.7	14.3	9.6
	Nd _{12.5} Fe _{81.5} B _{6.0}	ブロック	12.1	7.2	11.4	11.0
	Nd _{14.0} Fe _{75.1} Co _{5.4} B _{5.5}	ブロック	13.7	7.2	13.0	11.5
	Nd _{12.4} Fe _{78.0} Co _{5.8} B _{5.5}	ブロック	11.5	7.1	10.8	11.2
	Nd _{12.5} Fe _{78.0} Co _{11.5} B _{6.5}	ブロック	12.2	7.3	11.5	11.6
	Nd _{12.5} Fe _{82.5} Co _{18.0} B _{6.5}	ブロック	12.5	7.8	11.9	11.7

1時間保持の条件で処理した後に、830℃で排気して脱 H_2 を行い、約40分～80分後真空度： 5×10^{-2} Torr以下の真空になった時点で炉内は1気圧までのArガスを流入してインゴットを急冷した。なお、上記真空から830℃までの昇温速度は実施例14と同様に10℃/分とした。この製造処理パターンを第13図に示す。

第13図に示される条件で処理された各合金ブロックおよび各合金粉末は粉砕または溶解され、平均粒度：48 μm の磁石粉末を得た。これら磁石粉末は全て平均再結晶粒径：0.2～0.8 μm の再結晶集合組織を有していた。

これら磁石粉末の保磁力 $I H_c$ を実施例14と同一条件にて測定し、さらにこれら磁石粉末を用いて実施例14と同様にしてボンド磁石を作成し、これらボンド磁石の磁気特性を測定し、これら測定結果を第12表に示した。

実施例14と実施例15を対比してみると、実施例14においては、1気圧の H_2 ガス雰囲気中で型出しから500℃より下の昇温過程において、230℃、

実施例15の製造処理工程	成分組成 (原子%)	H_2 処理 前の合金 の形状	磁石粉末の保磁力 $I H_c$ (kOe)	ボンド磁石の磁気特性		
				B_r (kG)	$I H_c$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
均質化処理 ↓ H_2 ガス雰囲気中、830℃、1時間保持 ↓ 5×10^{-2} Torrの真空中、830℃、40～80分保持 ↓ 急冷	Nd _{15.8} Fe _{76.9} B _{7.1}	粉末	14.3	6.8	13.8	9.6
	Nd _{14.1} Fe _{80.4} B _{5.5}	粉末	12.1	7.0	11.2	10.2
	Nd _{14.5} Fe _{78.5} B _{7.0}	粉末	12.2	6.3	11.2	10.0
	Nd _{19.0} Pr _{1.4} Fe _{80.8} B _{5.8}	粉末	9.8	6.4	8.5	6.8
	Nd _{10.5} Dy _{1.5} Fe _{82.4} B _{5.6}	ブロック	12.7	6.2	11.7	8.2
	Nd _{12.5} Fe _{81.5} B _{6.0}	ブロック	10.7	6.4	9.8	8.8
	Nd _{14.0} Fe _{75.1} Co _{9.4} B _{5.5}	ブロック	11.4	6.5	10.5	9.0
	Nd _{12.4} Fe _{76.0} Co _{9.5} B _{9.5}	ブロック	9.7	6.4	8.9	8.5
	Nd _{12.5} Fe _{70.0} Co _{11.5} B _{3.5}	ブロック	10.3	6.8	9.8	9.8
	Nd _{12.5} Fe _{65.5} Co _{18.0} B _{8.5}	ブロック	10.2	6.7	9.8	9.1

第 12 表

30分間保持し、さらに 500～1000℃の間の 750℃において、30分間保持する恒温保持を行い、ついで 830℃に昇温させて 830℃にてH₂ 処理を行っているに對し、実施例15では室温から直接 830℃に昇温させ、上記室温から 500℃および 500℃から1000℃における恒温保持工程を省略している点でのみ相違するものであるが、上記恒温保持工程を付加することにより、得られたボンド磁石の磁気特性は一般向上することがわかる。」

(7) 明細書第64頁第6行と第7行の間に下記の文章を挿入する。

「第17図は、実施例14の製造処理パターン、

第18図は、実施例15の製造処理パターン」

(8) 明細書の特許請求の範囲を別紙1の如く補正する。

(9) 別紙2に示される第11図を追加補正する。

(10) 別紙3に示される第18図を追加補正する。

以 上

に昇温し、引続いてH₂ ガス雰囲気中またはH₂ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で上記温度：500～1000℃に保持して上記合金のインゴットまたは粉末にH₂ を吸蔵させることを特徴とする請求項1記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(3) 上記脱H₂ 処理したのち、温度：300～1000℃で熱処理し、

ついで冷却することを特徴とする請求項1または2記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(4) RとFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、温度：300～1200℃に保持して均質化処理を行ない、上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末を作成し、

上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末をH₂ ガス雰囲気中またはH₂ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度：500～1000℃に保持してH₂ を吸蔵させた後、

H₂ ガス圧力：1×10⁻¹Torr以下の真空雰囲気

2. 特許請求の範囲

(1) Yを含む希土類元素（以下Rで示す）とFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、

H₂ ガス雰囲気中またはH₂ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度：500～1000℃に保持して上記合金のインゴットまたは粉末にH₂ を吸蔵させた後、

H₂ ガス圧力：1×10⁻¹Torr以下の真空雰囲気またはH₂ ガス分圧：1×10⁻¹Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃で脱H₂ 処理し、

ついで冷却することを特徴とする希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(2) Yを含む希土類元素（以下Rで示す）とFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、

H₂ ガス雰囲気中またはH₂ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で室温から上記温度：500～1000℃

またはH₂ ガス分圧：1×10⁻¹Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃で脱H₂ 処理し、

ついで冷却することを特徴とする希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(5) 上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末を、

H₂ ガス雰囲気中またはH₂ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で室温から上記温度：500～1000℃に昇温し、引続いてH₂ ガス雰囲気中またはH₂ ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で上記温度：500～1000℃に保持して上記均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末にH₂ を吸蔵させることを特徴とする請求項4記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

(6) 上記脱H₂ 処理したのち、温度：300～1000℃で熱処理し、

ついで冷却することを特徴とする請求項4または5記載の希土類・Fe・B系合金磁石粉末の製造法。

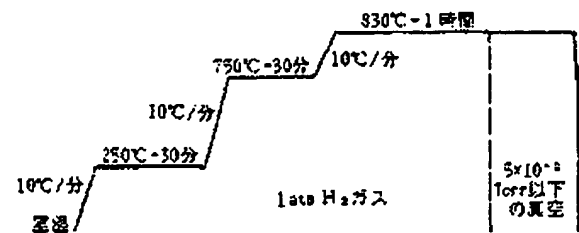
平成 3. 8. 16 発行

(7) 上記 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中の H_2 ガス圧力または H_2 ガス分圧は、 $10 \sim 160 \text{ Torr}$ であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の希土類・Fe・B 系合金磁石粉末の製造法。

(8) 上記 R と Fe と B を主成分とする合金の組成が原子百分率で $R_X (Fe, B) 100-X$ において、

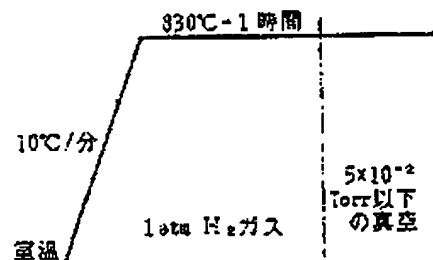
$12 \leq X \leq 16$ の場合は、上記 R と Fe と B を主成分とする合金の均質化処理インゴットを用いること、

を特徴とする請求項 4、5、6 または 7 記載の希土類・Fe・B 系合金磁石粉末の製造法。」



実施例 14 の製造処理パターン

第 17 図



実施例 15 の製造処理パターン

第 18 図